Eisencyanverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt von

Otto Heine aus Celle.

Druck von Bruno Feigenspan
Pössneck i. Th.

[1904]

Eisencyanverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt von

Otto Heine aus Celle.

Druck von Bruno Feigenspan
Pössneck i. Th.

[1904]

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere meinem langjährigen Lehrer Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann für die Anregung und äusserst liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Man hat seit langem erkannt,[1]) dass den gefärbten Verbindungen der organischen Chemie chromophore Gruppen zugrunde liegen, denen die Fähigkeit zukommt, eine farblose Substanz in einen Farbstoff zu verwandeln. Zu diesen Chromophoren gehört z. B. die einwertige Nitrogruppe NO_2, die, in das farblose Benzol eingeführt, das gelbe Nitrobenzol liefert, die das farblose Phenol in die tiefgelb gefärbte Pikrinsäure verwandelt. Es sei ferner an die zweiwertige Azogruppe erinnert und an die Carbonylgruppe der Chinone, deren Farbstoffcharakter durch Ersatz des Sauerstoffes gegen Imid bedeutend gesteigert werden kann. Die Rosanilinfarbstoffe z. B. enthalten das Chromophor $= C = R = N \cdot H$, die Azomethine das Chromophor $— CH = N —$; bei den gefärbten Kohlenwasserstoffen z. B. beim Biphenylaethen wird das Chromophor $= C = C =$ angenommen.

Anders liegen die Verhältnisse in der anorganischen Chemie. Hier sind es färbende Atome, welche eine farblose Verbindung in eine gefärbte verwandeln. Kocht man farblose, reine Schwefelsäure mit dem roten Kupfermetall, dann erhält man die tiefblau gefärbte Lösung des Kupfersulfates kocht man sie mit dem weissen Cobalt oder Nickel, dann wird die Lösung rosa resp. grün, usf.

Da nun nicht nur die Schwefelsäure mit diesen Metallen blaue, rosa oder grüne Lösungen liefert, sondern auch Salpetersäure, Salzsäure usw., so sagen wir, dass solche ge-

[1]) Witt, Ber. IX. 522 (1876).

färbte Metallsalze ihre Färbung ausschliesslich dem Schwermetallatome verdanken.

Ein und dasselbe Metall vermag nun aber je nach dem Oxydationsgrade verschiedene Färbungen hervorzurufen. Im allgemeinen hat eine Aenderung der Valenz eine Aenderung der Farbe zur Folge, und man schliesst ja beim praktischen Arbeiten häufig aus der Aenderung der Farbe auf die Aenderung der Wertigkeit des Metalles. So sind zum Beispiel fast alle Ferrisalze einfacher Säuren rot oder gelb, die Ferrosalze grün, die Chromisalze grün oder violett, die Chromosalze rot oder blau. Das dreiwertige Mangan erscheint in seinen Sauerstoffsalzen rot, das zweiwertige blassrosa; das zweiwertige Kupfer bildet blaue oder grüne Salze, das einwertige liefert ein weisses Chlorür, Jodür oder Cyanür.

Ausser diesen Fällen, wo die verschiedene Färbung der Salze eines Metalles von dem verschiedenen Oxydationsgrade abhängt, gibt es viele Beispiele dafür, dass auch ohne Aenderung der Valenz die Salze eines Schwermetalles verschieden gefärbt sind. Das Chromichlorid z. B. ist im wasserfreien Zustande pfirsichblutrot gefärbt, scheidet sich aber aus seinen wässerigen Lösungen je nach den speziellen Bedingungen in grünen oder blau-violetten Krystallen aus.

Das dreiwertige Rhodium bildet ein rotes und auch ein gelbes Chlorid. Das Iridiumtetrachlorid erscheint in Lösung rotbraun, grün oder blau.

In diesen Fällen bildet ein Schwermetallatom ohne Aenderung der Valenz mit demselben Säurerest verschieden gefärbte Salze.

Nach den Ergebnissen der neuesten Forschungen[1]) beruht diese Verschiedenheit auf dem wechselnden Wassergehalt der Verbindungen.

Die Wassermoleküle vereinigen sich mit dem Metall zu Komplexen, die im festen Zustande, wie auch in Lösung bestehen bleiben und je nach der Anzahl der Wassermoleküle verschieden gefärbt sind.

Der Komplex der violett-blauen Chromisalze besteht aus einem Chromiatom und sechs Molekülen Wasser: $[Cr(OH)_6]$,

[1]) Ber. 34. 1579. Theorie von der Hydratisomerie Werners.

der der grünen Salze enthält auf ein Chromiatom nur vier Moleküle Wasser, aber ausser diesen noch zwei Säurereste oder Halogene gebunden: $[Cr(OH)_4 Cl_2]$.

Tritt an Stelle von Wasser Ammoniak in einen Komplex, so werden im allgemeinen die Färbungen bedeutend verstärkt. So zeigen die Cuprisalze bei starker Verdünnung eine schwachblaue Färbung, die einen Stich ins Grüne hat. Wenn man etwas Ammoniak hinzufügt, dann erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, die auch bei spektroskopischer Untersuchung keinen grünen Ton aufweist. Im ersten Falle hat man einen Komplex anzunehmen, der aus einem Cupriatom und Wasser, im zweiten einen Komplex, der aus einem Cupriatom und Ammoniak besteht und tiefblau gefärbt ist.

Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn mit dem Komplex ein anderes Schwermetall sich noch verbindet. Sind die beiden Metalle verschieden von einander, dann nimmt oft, aber durchaus nicht immer, die neue Verbindung die Farbe des extraradikalen, neu hinzugetretenen Metallatomes an. Das gelbe Kobalticyankalium z. B. gibt mit einem Kupfersalz einen blauen, mit einem Nickelsalz einen grünen, mit einem Cobaltsalz einen rosaroten, aber schwach gefärbten Niederschlag.

Anders und ungemein intensiv aber wird die Farbe, wenn der Komplex dasselbe Metall enthält wie das Extraradikal unter der Voraussetzung, dass die Wertigkeit der beiden Atome verschieden ist. Es ist wieder Werners Verdienst, dass er hierauf zuerst aufmerksam gemacht hat. Bei einer Arbeit über Platosoxalsäuren[1]) stellte er Salze her, die nach der Formel: $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_3 \end{matrix}\right] R$ und $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_5 \end{matrix}\right] R$ zusammengesetzt waren.

(Py bedeutet in diesen Formeln Pyridin und R kann durch K, Li und Na ersetzt werden.) Leitete er in die Lösung des Salzes $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_3 \end{matrix}\right] K$ Chlor, dann entstand zunächst ein Magma von prachtvoll kupferfarbenen Blättchen die sehr schönen Metallglanz zeigten. Bei längerem Einleiten von Chlor verschwand die zuerst ausgeschiedene Ver-

[1]) Zeitschr. Anorg. Ch. 12, 46.

bindung nach und nach, und an ihre Stelle trat das hellgelbe Salz $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K$. Es lag die Vermutung nahe, dass das intensiv rot gefärbte Salz ein Gemisch der beiden Verbindungen $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_3 \end{matrix}\right] K$ und $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K$ sei, und man musste erwarten, dass durch Vereinigung der beiden Salze die kupferfarbenen Blättchen entstünden. Das war in der Tat der Fall. Fügte man zu dem schwachgefärbten Platinit $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_3 \end{matrix}\right] K$ ein wenig von dem hellgelben Platinat $\left[Pt \begin{matrix} Py \\ Cl_5 \end{matrix}\right] K$, dann entstand das kupferrote Salz. Dadurch war bewiesen, dass es sich bei diesem um ein Additionsprodukt handelte, in dem das Platin zwei- und vierwertig auftrat. Dasselbe Verhalten zeigte eine Anzahl ähnlich zusammengesetzter Platinsalze, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Masse. „Die Existenz der in dieser Mitteilung erörterten eigentümlichen Reihe von Platinverbindungen", sagt Werner wörtlich, „regt natürlich die Frage an, ob man bei anderen Elementen schon ähnliche Verbindungen kennt." „Es ist nicht zu bestreiten, dass man beim Arbeiten mit denselben unwillkürlich an die Chinone erinnert wird, die bekanntlich auch, trotzdem sie durch Vereinigung relativ schwach gefärbter Verbindungen entstehen, dennoch in intensiv gefärbten, manchmal kantharidengrün glänzenden Krystallen auftreten." „Auch die Chinhydrone können aufgefasst werden als Additionsverbindungen zweier verschiedener Oxydationsstufen, Chinone und Phenole, und auch sie sind, nach der Farbe der Lösung zu schliessen, darin in die einzelnen Komponenten zerlegt."

Werner erinnert ferner an die Wolframbronzen, die aus der Zusammenlagerung einer bestimmten Anzahl von Wolframatmolekülen mit einem Molekül des Dioxydes bestehen.

Die Zahl der Beispiele lässt sich noch vermehren. Was Werner von den Wolframbronzen sagte, gilt ebenso für die gefärbten Vanadin-, Molybdän-, und Titanverbindungen. Bei diesen handelt es sich meistens um Gemische von Oxyden. Zwischen dem schwarzen Trioxyd V_2O_3 und dem gelben Pentoxyd V_2O_5 liegt das blaue V_2O_4, zwischen dem Dioxyd MoO_2 und dem Trioxyd MoO_3 die unscheinbar gefärbt sind, das blaue

$Mo_3 O_8$, zwischen Ti O und $Ti O_2$ das blaue $Ti_2 O_3$. Ein ganz ausgezeichnetes Beispiel bietet die Mennige. Man fasst sie bekanntlich auf als das Bleisalz der o-Bleisäure, wie aus ihrem Verhalten gegen Salpetersäure hervorgeht. In ihr liegt also eine Verbindung des zweiwertigen Bleies mit dem vierwertigen vor.

Zu dieser Klasse von gefärbten Verbindungen gehören auch die verschiedenen Sorten von Berliner Blau, die nach dem heutigen Stande unseres Wissens das Eisen in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthalten. Die Ansichten über die Konstitution dieser Eisencyanverbindungen haben im Laufe von vielen Jahrzehnten einen derartigen Wechsel durchgemacht, dass es notwendig ist, kurz ihre Geschichte anzugeben. Da aber die Zahl der Forscher, welche sich mit ihnen beschäftigt haben, eine geradezu erstaunlich grosse ist, so sollen im folgenden nur die bedeutenderen Arbeiten erwähnt werden.

Charakteristisch ist für alle Eisencyanverbindungen, die man aus gelbem oder rotem Blutlaugensalz mit Eisensalzen herstellt, dass sie hartnäckig eine kleine Menge Alkali festhalten. Gay-Lussac[1]) und Berzelius[2]) versuchten zu entscheiden, ob dies eine Verunreinigung wäre oder nicht. Ersterer sprach sich dagegen, letzterer dafür aus. Dieser Frage hat man später leider keine genügende Beachtung mehr geschenkt. Für das unlösliche Berliner- und Turnbulls-Blau, die man aus Ferrocyankalium und überschüssigem Ferrisalz resp. aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz herstellt, hat man allerdings später nachgewiesen, dass das Alkali eine Verunreinigung sei; aber bei den Verbindungen, die man aus Ferrocyankalium mit zweiwertigen Metallen, z. B. mit Kupfer und Eisen erhält, ist man über die Funktion des Alkalis im Molekül bis heute strittig.

Bis zum Jahre 1867 stellte man das lösliche und unlösliche Berliner Blau aus Ferrocyankalium und wenig, resp. viel Ferrisalz dar. Carius, Reimann[3]) und Erlenmeyer[4]) schrieben ersterem die Konstitution $K Fe^{III} [Fe Cy_6]$, letzterem

---

[1]) Pogg 21. 490.
[2]) Pogg 25. 385.
[3]) A. 113. 41.
[4]) Lehrb. d. org. Ch. 154.

die Konstitution $[Fe_2^{VI}]_2\ [Fe^{II}\ Cy_6]_3$ zu, stimmten also in ihren Ansichten mit denen der älteren Chemiker, Gmelin und Williamson überein. Ebenso bereitete man bis zu diesem Jahre lösliches und unlösliches Turnbulls Blau aus Ferricyankalium und wenig oder viel Ferrosalz und fasste es auf als das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure; dem ersteren gab man die Formel $K\ Fe^{II}\ \left[Fe^{III}\ Cy_6\right]$ dem letzteren die Formel $Fe_3^{II}\ \left[Fe^{III}\ Cy_6\right]_2$

Im Jahre 1867 aber stellten Schorlemmer und Reindel[2]) unlösliches Berliner Blau her aus Ferrocyankalium und einem Gemisch von Ferro- und Ferrisalz, Turnbulls Blau aus Ferricyankalium und Ferrosalz und behaupteten, dass beide Produkte identisch wären.

Ueber die Erklärungsweise der sich bei der Bildung abspielenden Prozesse waren sich die beiden Forscher aber völlig uneinig. Schorlemmer nahm an, dass das Ferricyankalium durch Ferrosalz zu Ferrocyankalium reduziert, Reindel, dass das Ferrocyankalium durch Ferrisalz zu Ferricyankalium oxydiert würde.

Danach versuchte Skraup[3]) den Streit der beiden zu entscheiden. Da Schorlemmer dem Berliner Blau die Formel $Fe_2\ Cy_{12}^{II}\ Fe_2^{III}\ Fe$, Reindel ihm die Formel $Fe_2^{III}\ Cy_{12}\ Fe_3$ zugeschrieben hatte, so glaubte Skraup, dass ein etwaiger Unterschied sich nur auf die Reste $Fe_2\ Cy_{12}\ Fe_2^{III}$ und $Fe_2^{III}\ Cy_{12}\ Fe_2$ erstrecken könnte, denn beide Formeln besässen ein an Stelle zweier Kaliumatome getretenes zweiwertiges Eisenatom. Es war ja längst bekannt, dass man die Zwischenprodukte, nämlich lösliches Berliner- und Turnbulls Blau fassen und aus ihnen durch Zugabe von Eisensalz die unlöslichen Körper gewinnen konnte.

Skraup stellte daher auf sehr exakte Weise lösliches Berliner- und Turnbulls Blau her. Da beide Lösungen mit den verschiedensten Schwermetallsalzen unlösliche blaue Verbindungen gaben und durch Säuren und Salze blau gefällt wurden, so hielt er den Schluss für berechtigt, dass sie

---

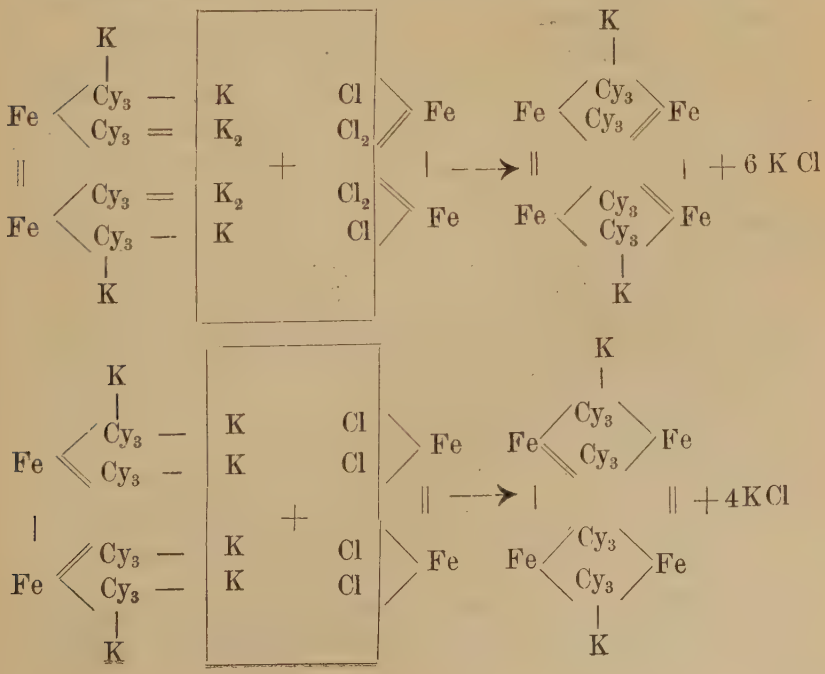
[1]) Lehrb. d. Kohlenstoffverb.

[2]) Journ pr. 102. 38.

[3]) Ann. 186. 371.

identisch seien. Aus dem mit Ferrocyankalium und Ferrichlorid erhaltenen Blau stellte er unlösliches her, einmal durch Hinzufügen von Ferro-, ein andermal durch Hinzufügen von Ferrisalz. Zersetzte er diese neuen Produkte durch Kalilauge, dann fand er im ersten Falle Eisenoxydul, im zweiten nur Eisenoxyd. Diesen sehr bemerkenswerten Unterschied beachtete er weiter gar nicht, sondern kam durch theoretische Ueberlegung zu dem Resultat, dass das nach Schorlemmer und Reindels Verfahren hergestellte unlösliche Berliner Blau mit Turnbulls unlöslichem Blau identisch wäre. Die Darstellung der unlöslichen Verbindungen aus dem löslichen Turnbullsblau durch Ferro- und Ferrisalze und Zersetzung dieser durch Kalilauge hat er nicht ausgeführt.

Für jene theoretische Ueberlegung benutzte er die von Erlenmeyer in seinem Lehrbuche der organischen Chemie aufgestellten Lagerungsformeln der Eisencyanverbindungen. Er sagt: „Wenn Eisenchlorid und Ferrocyankalium lösliches Berliner Blau bilden, und wenn dasselbe beim Zusammentreffen von Eisenchlorür und Ferridcyankalium geschieht, so lässt sich dies einfach durch folgendes Schema des Umsatzes erklären:“



„In gleicher Weise würde die Bildung des Körpers $Fe_5\ Cy_{12}$ (Turnbulls- oder Berliner Blau) durch einfachen Austausch erklärt werden können, wenn man in beiden Reaktionen noch 1 $Fe\ Cl_3$ (oder konsequenter 1 $Fe_2\ Cl_4$ unter Verdoppelung der übrigen Moleküle) das Fe oder Fe_2^{IV} an Stelle der K-Atome des löslichen Berliner Blaus treten liesse."

Skraup fährt weiter fort:

„Es ist klar, dass die so konstruierten Formeln identisch sind, da es gleichgiltig ist, ob dieses oder jenes Eisenatom rechts oder links steht, und infolgedessen wäre ein durch ein diatomsechswertiges und ein zweiwertiges Eisenatom substituiertes Ferrocyankalium identisch mit einem durch drei zweiwertige Fe-Atome substituierten Ferridcyankalium, es wären beide gleichzeitig Ferro- und Ferridcyanderivate und dasselbe lässt sich für das Berliner Blau der Formel $Fe_7\ Cy_{18}$ folgern."

Nach unsern heutigen Anschauungen ist es aber durchaus nicht gleichgiltig, ob im Komplex ein zwei- oder dreiwertiges Eisenatom sitzt. Die Eisenatome, welche bei den Formeln sich auf der rechten Seite befinden, sind extraradikal und von verschiedenem Oxydationsgrade. Eine Verbindung, die Ferroeisen im Komplex und Ferrieisen extraradikal gebunden hält, muss verschieden sein von einem Molekül, in dem die umgekehrte Anordnung der Eisenatome vorliegt, in dem also das Ferriatom im Komplex und das Ferroatom ausserhalb sich befindet.

Die Skraupsche Arbeit ist deswegen so eingehend hier besprochen worden, weil sie in alle Handbücher und Kompendien übergegangen ist.

Nun hat sich bei den weiter unten ausführlich beschriebenen Versuchen zwar gezeigt, dass lösliches Berliner Blau mit löslichem Turnbulls Blau identisch ist, aber die Erklärung für die Entstehung desselben Produktes aus verschiedenen Komponenten ist darin zu suchen, dass beim Zusammenbringen von überschüssigem Ferricyankalium mit Ferrosalz das zuerst entstehende Ferrokaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure: $\left[\overset{III}{Fe}\ Cy_6\right]\ \overset{II}{Fe}\ K$ sich umlagert, wobei ein Ferroatom zum Zentrum des Komplexes wird, während ein Ferriatom und das Kalium extraradikal gebunden werden

zu dem Molekül $\left[\overset{II}{Fe}\,Cy_6\right]\overset{III}{Fe}\,K$, das auch aus Ferrisalz und überschüssigem Ferrocyankalium entsteht.

Dagegen sind unlösliches Berliner- und Turnbulls Blau von einander verschieden, wenn man bei der Darstellung von unlöslichem Turnbulls Blau aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz ganz bestimmte Bedingungen einhält, während sonst Produkte entstehen, die dem Berliner Blau sehr ähnlich, wenn nicht gar mit ihm identisch sind.

Das unlösliche Turnbulls Blau ist das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure, wie auf Seite 38 gezeigt werden soll.

Verschieden sowohl vom Berliner- als auch vom Turnbulls Blau ist der von Williamson[1]) im Jahre 1846 erhaltene prachtvoll blaue Körper, das sogenannte „Williamsonsche Blau." Der Entdecker gewann es, als er den sogenannten „Rückstand von der Blausäurebereitung" mit verdünnter, heisser Salpetersäure oxydierte. Er betrachtete die Verbindung als das Kaliumferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure und gab ihr die Formel $K\,\overset{II}{Fe}\left[\overset{III}{Fe}\,Cy_6\right]$, obwohl er weniger Kalium fand, als die Theorie verlangte.

Messner[2]) nahm 1895 die Untersuchung des Williamsonschen Blaues wieder auf. Er fand, dass die Prozente an Kalium zwischen 7% und 12% schwankten, dass also Williamsons Blau mit löslichem Turnbulls- oder Berliner Blau nicht übereinstimmen könne, weil deren Kaliumgehalt konstant ist. Zu einer bestimmten Ansicht über die Konstitution des Williamsonblaues und speziell darüber, ob es ein Derivat der Ferro- oder der Ferricyanwasserstoffsäure sei, ist er nicht gekommen.

Spezielle Einzelheiten der Geschichte und Literaturnachweise der Untersuchungen des kaliumhaltigen Ferroferrocyanides sowie des Blausäurerückstandes sollen im experimentellen Teil bei den betreffenden Verbindungen angeführt werden.

Als Resultate der hier vorliegenden Untersuchung seien folgende Feststellungen hervorgehoben:

---

[1]) Ann. 57. 225.

[2]) Ztschr. anorg. Ch. 9. 138.

1) Alle Ferro- oder Ferrisalze der komplexen Eisencyansäuren enthalten Wasser so fest gebunden, dass auch durch jahrelanges Aufbewahren im Vacuum über Phosphorpentoxyd oder durch Erhitzen auf 110°—120° keine wasserfreien Verbindungen erhalten werden können. In den hier gebrauchten Formeln ist dieser Tatsache dadurch Rechnung getragen worden, dass das Wasser zur Konstitution gezogen wurde, so dass also alle Eisencyanide als teilweise hydrolysierte Salze erscheinen.

Das einfachste Glied der ganzen Gruppe, das lösliche Berliner Blau, wird demnach aufgefasst als hydroxyl- und wasserstoffhaltiges Kaliumferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $\left[Fe\ Cy_6\right]\begin{matrix}-K\\=Fe\ OH.\\-H\end{matrix}$

2) Aus einem Gemisch von Ferro- und Ferrisalz fällt Ferrocyankalium unter der Bedingung, dass das Ferrisalz nicht, wohl aber das Ferrosalz im Ueberschuss ist ein unlösliches Berliner Blau: Ferroferriferrocyanid von der Formel

$$\begin{matrix} Fe\ Cy_6 \begin{matrix}-Fe\ (OH)_2\\=H_2\end{matrix} \\ \qquad\qquad\quad \rangle\ Fe \qquad\qquad + \text{aqu.} \\ Fe\ Cy_6 \begin{matrix}=H_2\\-Fe\ (OH)_2\end{matrix} \end{matrix}$$

3) Ferrocyankalium bildet mit einem überschüssigen Gemisch von Ferro- und Ferrisalz ein unlösliches Berliner Blau von der Formel:

$$\begin{matrix} Fe\ Cy_6 \begin{matrix}-Fe\ (OH)_2\\=H_2\end{matrix} \\ \qquad\qquad\quad \rangle\ Fe\ OH \qquad + \text{aqu.} \\ Fe\ Cy_6 = H_2 \\ \qquad\qquad\quad \rangle\ Fe\ OH \\ Fe\ Cy_6 \begin{matrix}=H_2\\-Fe\ (OH)_2\end{matrix} \end{matrix}$$

also ein reines Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, ohne dass Ferroeisen eintritt.

4) Lösliches Berliner Blau ist mit löslichem Turnbulls Blau identisch.

5) Unlösliches Turnbulls Blau, aus einem Molekül Ferridcyankalium und mindestens 3 Molekülen Ferrosalz bereitet, ist nicht identisch mit unlöslichem Berliner Blau, sondern als Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure anzunehmen.

6) Ferricyankalium liefert mit einem Ueberschuss von Ferro- und Ferrisalz unlösliches Berliner Blau: Ferriferrocyanid, also unter dieser Bedingung (Anwesenheit von Ferrisalz) ist das aus Ferridcyankalium erhaltene Blau mit dem Berliner Blau (aus Ferrocyankalium dargestellt) identisch.

7) Williamsons Blau ist unlöslich und verschieden von Turnbulls Blau, wie auch von Berliner Blau.

8) Der Blausäurerückstand ist der Erlenmeyerschen Formel entsprechend Dikaliumferroferrocyanid $Fe\ Cy_6\ K_2\ Fe$ und nicht identisch mit dem kaliumhaltigen Ferroferrocyanid, das aus Ferrocyankalium und nicht überschüssigem Ferrosalz hergestellt wird. Diese Fällung oxydiert sich sehr schnell an der Luft zu löslichem Berliner Blau, während der Blausäurerückstand durch den Luftsauerstoff kaum oxydiert wird.

9) Bei reduzierenden und oxydierenden Einwirkungen wird in den Eisensalzen der Eisencyansäuren zunächst die komplexe Eisencyansäure reduziert resp. oxydiert, erst dann das extraradikale Eisen.

Molekularer Sauerstoff dagegen oxydiert ausschliesslich das extraradikale Eisen.

10) Komplexe Cyanwasserstoffsäuren, wie Chromicyankalium und Kobalticyankalium geben mit ein und zweiwertigen und nur wenigen dreiwertigen Metallen charakteristisch gefärbte Niederschläge, die meistens die Farbe des extraradikalen Atomes zeigen.

Anhangsweise wurde versucht, aus dem Nitroprussidnatrium die Nitrosogruppe nach der Gattermannschen für Diazoverbindungen giltigen Weise durch Kupferpulver zu entfernen, sowie in ihm das Natrium durch zweiwertiges Eisen zu ersetzen.

Experimenteller Teil.

Lösliches Berliner Blau.

Zum Ausgangspunkt für die Untersuchungen der Eisencyanverbindungen wurde das lösliche Berliner Blau gewählt, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben. Die ersten Forscher, welche sich mit der quantitativen Bestimmung beschäftigten, haben ihm die Formel K Fe [Fe Cy_6] + aqu. gegeben und angeführt, dass das Wasser so fest gebunden sei, dass es erst bei starkem Erhitzen sich verflüchtige. Alle späteren Untersuchungen bestätigten diese Behauptung. Es war daher von grossem Interesse, zu erforschen, welche Rolle dieses Wasser bei dem Aufbau des Moleküls spiele und zu sehen, ob es unter besonderen Bedingungen nicht möglich wäre, ein wasserfreies lösliches Berliner Blau zu erhalten. Die Präparate wurden daher nach oberflächlichem Trocknen auf dem Filter mehrere Monate im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Es zeigte sich, dass es weder auf diese Weise noch durch Erhitzen über 100° möglich war, das Wasser zu entfernen, dass dieses vielmehr fester gebunden war als das Cyan.

Nach den von mir erhaltenen quantitativen Analysenresultaten kommt dem löslichen Berliner Blau die Formel zu:

$$\left[\text{Fe Cy}_6\right] \begin{matrix} -\text{K} \\ = \text{Fe}\cdot\text{OH} \\ -\text{H} \end{matrix}$$

Für die Darstellung aus gelbem Blutlaugensalz und Ferrisalz ist es von Wichtigkeit, dass man einen deutlichen Ueberschuss von Ferrocyankalium anwendet. Man arbeitet daher am besten mit abgewogenen Mengen derart, dass auf ein Molekül Ferrisalz zum mindesten 1,4 Moleküle Ferrocyankalium treffen.

Von grösster Bedeutung ferner für die Bildung ist die Abwesenheit einer Säure. Säure entzieht allen Eisencyanverbindungen die extraradikalen Metallatome, in besonders hohem Grade aber die leicht beweglichen Alkalimetallatome, so dass es gelingt, aus löslichem Berliner Blau einfach durch Zusatz einer Säure z. B. von 5% Salzsäure unlösliches Berliner Blau zu gewinnen.

Lösliches Berliner Blau wurde auf folgende Weise hergestellt:

150 gr krystallisiertes Ferrocyankalium wurden in Wasser gelöst und filtriert. Dazu kam eine filtrierte Lösung von 70 gr krystallisierten Ferrichlorides in 5 l Wasser. Der völlig gelöste Körper wurde durch Kaliumchlorid niedergeschlagen, der Niederschlag aufs Filter gebracht und mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis eine Probe im Wasser rein löslich war. Die so vom Chlorkalium befreite Substanz wurde mit Aether behandelt, ein paar Wochen über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und 5 Monate im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd stehen gelassen.

[Es kamen auf 1,4 Moleküle K_4 Fe Cy_6 1 Molekül Fe Cl_3.]

Das tiefdunkelblaue Pulver zeigte den bekannten Kupferglanz und war in Wasser klar löslich.

	0,3293 gr Substanz	
gaben	0,1560 Fe_2 O_3	und 0,0850 K_2 SO_4
	0,4632 gr Substanz	
gaben	0,2186 Fe_2 O_3	und 0,1170 K_2 SO_4
	0,1752 gr Substanz	
gaben	0,1514 CO_2	und 0,0268 H_2O
	0,2110 gr Substanz	
gaben	0,1818 CO_2	und 0,0269 H_2O
	0,2730 gr Substanz	
gaben	0,2352 CO_2	und 0,0316 H_2O

Berechnet für die Formel [Fe Cy_6] Fe K · H_2O.

	% Fe	% K	% C	% H_2O
berechnet	34,46	12,00	22,15	5,56
gefunden	33,11	11,55	23,57	4,71
„	33,04	11,33	23,498	4,44
„			23,497	4,44

Wasserbestimmungen.

0,9720 gr wurden 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Der durchschnittliche Verlust von 12 Bestimmungen an flüchtiger Substanz betrug 7,72%.

0,8089 gr wurden von 100° an in Intervallen bis 290° erhitzt und zum Schluss geglüht.

Temperatur	Stunden erhitzt	Verlustprozente
100°	2	1,45
112°	2	3,44
115°	2	3,55
121°	3	5,06
130°	2	4,57
135°	3	7,16
135°	4	7,05
140°	3	8,55
145°	3	11,72
150°	3	14,42
150—155°	4	19,5
155°	3	24,6 zersetzt
160°	3	26,8
185°	3	28,6
195°	3	29,0
225°	3	29,1
250°	3	29,8
290°	1^{30}	30,7
geglüht	10 min.	36,8

Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass die abgewogene Substanz im Porzellantiegel erhitzt, im Vacuum über Phosphorpentoxyd abgekühlt und mit aufgelegtem Deckel rasch gewogen wurde.

Das Wasser im Berliner Blau fester gebunden als das Cyan.

Bei einer Prüfung der Resultate erwies es sich nun als höchst sonderbar, dass die Substanz erst bei 155° zersetzt wurde und noch kurz vor der Zerstörung die blaue Farbe zeigte, obwohl sie einen Verlust von circa 20% erlitten hatte. Durch die quantitative Analyse war aber nachgewiesen worden, dass die trockene Substanz nur ca. 4%

Wasser enthielt, also musste Cyan entwichen sein, und es war wahrscheinlich, dass das Wasser überhaupt fester gebunden war als das Cyan. Um dies mit Sicherheit zu entscheiden, wurde auf folgende Weise verfahren.:

0,1860 gr wurden im Schiffchen abgewogen, das Schiffchen, nach 24stündigem Stehen im Vacuum über Phosphorpentoxyd wieder gewogen, zeigte nach viermaligem Wiederholen des Verfahrens Gewichtskonstanz.

Die Substanz wog jetzt 0,1836 gr. Sie wurde im Schiffchen 4 mal auf 130° erhitzt und ergab einen konstant bleibenden Verlust von 9,16%. Nun wurde das Schiffchen mit Kaliumbichromat überschüttet und die Substanz verbrannt. Es fanden sich:

0,1158 CO_2 und 0,0154 H_2O
oder 18,94% C und 9,25% H_2O.

Bei der nicht erhitzten Stubstanz waren 23,497% C gefunden worden, folglich waren hier 4,56% C und die entsprechende Menge N, nämlich 5,31%, also im ganzen 9,87% CN flüchtig gegangen.

Diese 9,87% CN entsprechen der bei 130° eintretenden Gewichtsverminderung von 9,16%. Dass die Werte nur annähernd übereinstimmen, liegt an der ausserordentlich grossen Begierde der scharfgetrockneten Substanz, Wasser anzuziehen.

Zur Kontrolle wurde der ganze Versuch wiederlolt. 0,1570 gr verloren nach $2^1/_2$stündigem Erhitzen auf 130° 9,62% an flüchtiger Substanz. Diese wog jetzt 0,1419 gr und gab bei der Verbrennung 0,0955 g CO_2 und 0,0155 gr H_2O oder 18,35% C und 10,95% H_2O. Sie hatte also 11,14% CN verloren.

Bemerkenswert ist noch, dass die gefundenen Werte für Wasser bei den erhitzten Substanzen [nämlich 9,25% und 10,95%] annähernd mit denen der nicht erhitzten übereinstimmen. Bei letzteren fand ich bei der Verbrennung 12,75% und 11,56% Wasser.

Damit ist auf das klarste bewiesen, dass das Wasser einen sehr wichtigen Faktor bei der Bildung von Berliner Blau darstellt, und dass es fester gebunden ist als das Cyan.

Deshalb wurde dem löslichen Berliner Blau die Konstitutionsformel gegeben:

$$\left[\text{Fe Cy}_6\right] \begin{matrix} -\text{K} \\ = \text{Fe}\cdot\text{OH} \\ -\text{H} \end{matrix}$$

Qualitative Reaktionen des löslichen Berliner Blaus.

Das lösliche Berliner Blau wurde in 1% salzsaurer Lösung mit einem Ueberschuss von Kupfersulfat mehrere Stunden lang gekocht. In der überstehenden Flüssigkeit konnte sehr viel Eisen in der dreiwertigen Form nachgewiesen werden, und die zurückbleibende unlösliche, schmutzig braune Masse ergab sich bei der näheren Untersuchung als Kupriferrocyanid.

Durch Ferrosulfat wurde momentan in der Kälte ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, der abfiltriert und ausgewaschen durch Schütteln mit kaltem Ammoniak langsam einen schwarzen Niederschlag absitzen liess, der schnell in braunes Ferrihydroxyd überging. Dieses Ferriferrosalz löste sich langsam in Ammonoxalat, schnell in Oxalsäure und gab mit kaltem Ammoniak langsam schwarzes Eisenoxydoxydul.

Kalte Natronlauge zersetzte sofort in rotbraunes Ferrihydroxyd und Ferrocyannatrium.

Durch Nickelsulfat wurde ebenfalls ein unlöslicher dunkelblauer Niederschlag gefällt, der sich in der Farbe nicht im geringsten von dem Ferriferrosalz unterschied. Doch löste er sich zum Unterschiede von diesem in Ammoniak; dieses zersetzte das Nickelsalz erst bei längerer Einwirkung oder beim Kochen in grünes Ni $(OH)_2$ und rotbraunes Fe $(OH)_3$.

Oxalsäure, oxalsaures Ammon und Weinsäure liessen das lösliche Berliner Blau unverändert, basisches Ammonoxalat zersetzte es langsam in Fe $(OH)_3$ und basisch weinsaures Ammon gab mit ihm eine farblose Lösung.

Im Spektroskop waren bei einer wässerigen, stark verdünnten Lösung keine Absorptionsstreifen zu beobachten.

Das äusserste Rot war völlig ausgelöscht, Grün und Blau vollkommen sichtbar.

Lösliches Berliner Blau ist in Wasser kolloidal gelöst.

Graham hatte schon in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts durch Dialyse gezeigt, dass das lösliche Ber-

liner Blau nur kolloidal gelöst sein könne und dies auch in seinem Lehrbuche: Graham-Otto[1]) angeführt. Um dies nochmals zu prüfen, wurden die modernen Methoden der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung angewendet.

0,3420 gr wurden in Wasser gelöst. Es zeigte sich keine Erhöhung des Siedepunktes. 0,1880 gr wurden in 34,2 gr Wasser gelöst. Es wurde eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von 0,02° gemessen, die bei dreimaliger Wiederholung des Versuches genau dieselbe blieb.

Obwohl sich aus den zuletzt angegebenen Daten für das Molekulargewicht nur die Zahl 503 berechnen lässt, so müssen wir doch annehmen, dass eine kolloidale Lösung vorliegt, weil der Gesamtbetrag der Gefrierpunktserniedrigung der Beeinflussung entspricht, welche von dem aus der Verbindung $[Fe\,Cy_6]\,Fe\,OH \cdot H \cdot K$ abdissoziierenden Kalium herrührt.

II.

Ein zweites lösliches Berliner Blau wurde hergestellt, indem so lange in eine filtrierte, wässerige Lösung von Eisenchlorid eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz filtriert wurde, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag nach häufigem Umrühren klar gelöst hatte. Die blaue Lösung wurde durch Chlorkalium niedergeschlagen und der Niederschlag ebenso behandelt, wie bei dem ersten Präparat angegeben worden ist. Das Vacuum über Phosphorpentoxyd wurde ebenfalls 5 Monate lang erhalten.

0,3150 gr angewandte Substanz
gaben 0,1541 Fe_2O_3 und 0,0738 K_2SO_4
0,4320 gr angewandte Substanz
gaben 0,2108 Fe_2O_3
0,1608 gr angewandte Substanz
gaben 0,1318 CO_2 und 0,0180 H_2O

berechnet für die Formel $\left[Fe\,Cy_6\right] \begin{matrix} -\,K \\ =\,Fe\,OH \\ -\,H \end{matrix}$

	% Fe	% K	% C	% H_2O
berechnet	34,46	12,00	22,15	5,54
gefunden	34,24	10,5	22,38	6,72
	34,16			

[1]) Lehrb. d. Ch. 5. Aufl. IV. 1. 703.

Da sich eine bedeutende Differenz bei dem berechneten und gefundenen Kalium zeigte, so wurde das Verhalten des pulverisierten, trockenen Präparates gegen Wasser geprüft. Es ergab sich, dass das vor dem Trocknen klar lösliche Blau jetzt durchaus unlöslich war; auch ein grosser Ueberschuss von Wasser löste bei anhaltendem Kochen nicht die geringste Menge auf.

Die qualitativen Reaktionen stimmten im übrigen mit denen des vorigen Körpers überein.

Vergleich der quantitativen Ergebnisse beim löslichen Berliner Blau mit den von Skraup[1]) gemachten Angaben:

	Sbst. 1.	Sbst. 2.	Skraups Sbst. 1.	Skraups Sbst. 2.	berechnet für $[Fe\ Cy_3]\ Fe\ K \cdot H_2O$	berechnet von Skraup für $Fe_2\ Cy_{12}\ Fe_4\ K_2 \cdot 3^1/_2\ H_2O$
Fe	33,11 33,04	34,24 34,16	35,78	35,41	34,46	33,07
K	11,55 11,33	10,5	11,96		12,00	11,54
C	23,57 23,498 23,497	22,38	21,58	21,43	22,15	22,79
H_2O	6,72	4,71	9,86	9,50	5,54	9,33

Es geht aus der Prüfung der Analysenresultate hervor, dass es bei den Eisencyanverbindungen nicht gelingt, Substanzen zu erhalten, die in ihrer Zusammensetzung völlig mit einander übereinstimmen. Nun haben schon seit langem viele Autoren angegeben, dass sich durch Einfluss von Licht die Berlinerblausorten zersetzten, und dass sie einen deutlichen Geruch nach Cyan wahrgenommen hätten. Ich selbst habe dies bei meinen Präparaten, die stets im Halbdunkel aufbewahrt wurden, nicht bemerken können, aber es ist zweifellos, dass die verschiedene Zusammensetzung der einzelnen Präparate dem allmählichen Entweichen von Cyan zuzuschreiben ist, sowie dem bei jedem Produkt etwas verschiedenen Wassergehalt.

[1]) Ann. 186. 371.

Ueberschüssiges Ferrocyankalium bildet mit Ferrichlorid bei Gegenwart einer Säure unlösliches Berliner Blau.

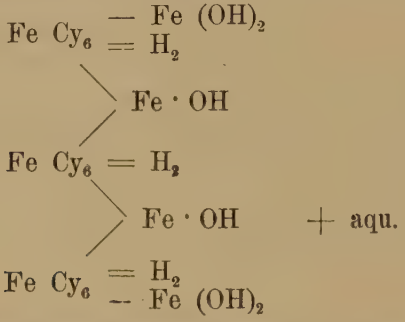
Wie schon oben (pag. 17) angeführt wurde, kommt bei saurer Reaktion eine Bildung des löslichen Berliner Blaus nicht zustande, weil die Säure die leicht beweglichen Kaliumatome an sich reisst. 100 gr Ferrocyankalium wurden mit 95,4 gr Eisenammonikalaun in 5% salzsaurer Lösung zusammengebracht, es kam also auf 1,2 Moleküle Ferrocyankalium 1 Molekül Ferrisalz. Der unlösliche Niederschlag wurde 8 Tage lang durch Dekantieren gereinigt, auf dem Filter 8 Tage lang mit reinem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet und 2 Monate im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

0,8040 gr Substanz
gaben 0,4224 gr Fe_2O_3 und 0,0076 g K_2SO_4
oder 36,7% Fe und 0,4% K.

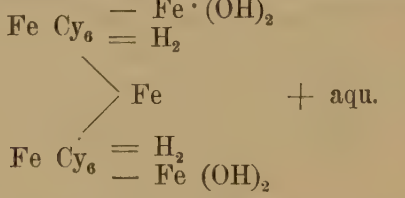
Die Zusammensetzung entspricht der für unlösliches Berliner Blau (aus Ferrocyankalium und überschüssigem Ferrisalz) auf Seite 32 ermittelten. Demnach kann das unlösliche Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $[Fe\,Cy_6]_3\,Fe_4^{III} \cdot 10\,H_2O$ auch bei überschüssigem Ferrocyankalium entstehen, wenn die Lösung stark sauer reagiert.

Unlösliches Berliner Blau.

Es gibt zwei Arten von unlöslichem Berliner Blau, das Ferriferrocyanid von der Formel:



und das Ferroferriferrocyanid von der Formel:



Man kann sie beide vom löslichen Berliner Blau ableiten, indem man das bewegliche Kaliumatom durch drei- oder zweiwertiges Eisen ersetzt.

Bemerkenswert für das unlösliche Berliner Blau ist der hohe Wassergehalt. Gelang es, dem löslichen Berliner Blau alles Wasser bis auf 1 Molekül zu entziehen, so liessen sich dagegen beim unlöslichen Berliner Blau stets nur Produkte erzielen, die zum mindesten 3 Moleküle Wasser[1]) enthielten. Es ist zweifellos, dass dieses Wasser an das extraradikale Eisen gebunden ist.

Die Darstellung kann entweder in der Weise geschehen, dass man zuerst lösliches Berliner Blau rein herstellt, in Wasser löst und aus der blauen Lösung durch Zugabe von Ferri- resp. Ferrosolz das unlösliche Blau fällt; oder einfacher,

[1]) bezogen auf den Komplex [Fe Cy_6]

indem man berechnete Mengen von Ferri- resp. von Ferri- und Ferrosalz auf Ferrocyankalium einwirken lässt. Für die Gewinnung des Ferriferrocyanides hat man nur zu berücksichtigen, dass man einen deutlichen Ueberschuss von Ferrisalz anwendet. Die Anwesenheit einer Säure spielt insofern eine Rolle, als sie es ermöglicht, fast ganz kalifreie Produkte zu gewinnen, eine Tatsache, die sich nach den Untersuchungen über das lösliche Berliner Blau voraussehen liess. (pag. 23.)

Bei der Herstellung des Ferroferriferrocyanides aus Ferrocyankalium und einem Gemisch von Ferri- und Ferrosalz hat es sich gezeigt, dass auf 1 Molekül Ferrocyankalium nicht mehr als 1 Molekül Ferrisalz treffen darf. Die Menge des Ferrosalzes darf beliebig gross sein, da das Ferroatom nicht imstande ist, das Ferriatom zu verdrängen. Das Ferrocyankalium hat das Bestreben, möglichst nur Ferriatome gegen die Kaliumatome einzutauschen. Bringt man also 1 Molekül Ferrocyankalium mit 1,5 oder 2 Molekülen Ferrisalz und 3,5 oder noch mehr Molekülen Ferrosalz gleichzeitig zusammen, so wird nur das Ferriferrocyanid gebildet und nicht das Ferriferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Versuche, ein basisches Berliner Blau zu erhalten, dem etwa die Formel $\left[Fe\ Cy_6\right] \begin{matrix} = Fe\ OH \\ = Fe\ OH \end{matrix}$ zukäme, schlugen fehl, Um es herzustellen, wurde vom löslichen Berliner Blau ausgegangen und dies mit überschüssigem Ferrichlorid und Natriumacetat behandelt. Die quantitative Untersuchung zeigte, dass das so gewonnene unlösliche Blau mit dem Ferriferrocyanid identisch ist.

Der besseren Uebersicht halber soll nochmals kurz angegeben werden, unter welchen Bedingungen die unlöslichen Berliner Blaus hergestellt werden:

I) aus Ferrocyankalium und Ferrisalz in salzsaurer Lösung.

II) aus Ferrocyankalium und Ferrisalz in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Natriumacetat.

III) aus Ferrocyankalium und Ferro- und Ferrisalz in neutraler Lösung, die drei Komponenten in gleicher Molekülzahl.

IV) aus Ferrocyankalium und viel Ferri-, wenig Ferrosalz in neutraler Lösung

V) aus Ferrocyankalium und wenig Ferri-, viel Ferrosalz in neutraler Lösung.

VI) aus Ferrocyankalium und Ferri- und Ferrosalz in salzsaurer Lösung.

I.

Unlösliches Berliner Blau aus 1 Molekül Ferrocyankalium und 1,5 Molekülen Eisenammoniakalaun in 5% Salsäure.

36 gr Ferrocyankalium wurden in Wasser gelöst und in eine filtrierte Lösung von 62 gr Eisenammoniakalaun filtriert. Die Lösung des letzteren Salzes war auf auf 3 l verdünnt und 5% salzsauer gemacht worden. Vom Niederschlage wurde 4 Wochen lang täglich 2 mal dekantiert, bis sich im letzten Waschwasser kein Kaliumsalz mehr nachweisen liess, darauf wurde dieser Niederschlag aufs Filter gebracht, mit Alkohol und Aether getrocknet, pulverisiert und 4 Wochen im Vacuum über Schwefelsäure, 8 Wochen über Phosphorpentoxyd stehen gelassen.

0,8988 gr Substanz
gaben 0,4636 gr Fe_2O_3 und 0,0054 gr K_2SO_4
oder 36,1% Fe und 0,27% K.

Dieser für Eisen gefundene Wert stimmt annähernd mit dem für das Ferriferrocyanid $[Fe\,Cy_6]_3\,Fe_4^{III} \cdot 10$ aq. bezeichneten überein. (Siehe pag. 32.)

Qualitative Reaktionen.

Das tief dunkelblaue Pulver, das den charakteristischen Kupferglanz zeigte, wurde mit überschüssigem Kupfersulfat in 3% Salzsäure 6 Stunden lang gekocht. Es bildete sich Hatchett's Braun.

Dieses Kupriferrocyanid wurde seinerseits mit überschüssigem Ferrisalz lange Zeit gekocht und dadurch in unlösliches Berliner Blau zurückverwandelt.

Um zu entscheiden, ob das Eisen oder das Kupfer eine grössere Tendenz habe, mit der Ferrocyanwasserstoffsäure ein unlösliches Salz zu bilden, wurde folgender Versuch angestellt: 14 gr (1,2 Moleküle) krystallisiertes Kupfersulfat

und 27,5 gr (1,2 Moleküle) krystallisierter Eisenammoniakalaun wurden in Wasser gelöst, filtriert, gemischt und in eine filtrierte Lösung von 20 gr (1 Molekül) Ferrocyankalium gegossen. Der Niederschlag wurde mit der überstehenden Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen, abfiltriert und das Filtrat geprüft. Es enthielt nur Eisen, kein Kupfer. Der ausgewaschene, dunkelblaue Niederschlag enthielt als extraradikale Atome Kupfer und Eisen.

Das Kupferatom hat also ein grösseres Bestreben, als das Ferriatom, mit der Ferrocyanwasserstoffsäure ein unlösliches Salz zu bilden.

Mit Seignettesalzlösung gekocht gibt das unlösliche Blau eine farblose Flüssigkeit, die durch Ansäuern mit Salzsäure den blauen Körper wieder abscheidet. Weinsäure löst gar nicht, Ammonoxalat und Oxalsäure zu dunkelblauer Flüssigkeit. Basisches oxalsaures Ammon fällt langsam Fe $(OH)_3$.

Die dunkelblaue Lösung von wasserunlöslichem Berliner Blau in oxalsaurem Ammon wurde ca. 8 Tage lang ruhig stehen gelassen. Sie liess einen feinen, pulverigen Niederschlag fallen, über dem eine klare, ungefärbte Flüssigkeit stand. Wurde diese vorsichtig abpipettiert und mit Salzsäure angesäuert, dann schied sie ein unlösliches blaues Pulver ab; mit Ammoniak versetzt gab sie Fe $(OH)_3$. Wurde dieser Niederschlag durch Oxalsäure aufgelöst, dann entstand wiederum die farblose Lösung.

II.

Unlösliches Berliner Blau aus 1 Molekül Ferrocyankalium und 1,8 Molekülen Ferrisalz in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Natriumacetat. Die Komponenten wurden in siedend heisser Lösung vereinigt.

Angewandt wurden 100 gr Ferrocyankalium, 200 gr Eisenammoniakalaun, $^1/_2$ l einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron und 10 ccm 20% Essigsäure. Zu diesem Gemisch kamen noch 200 ccm gesättigte Eisenchloridlösung. Die gesamte Flüssigkeitsmenge betrug 3 l. Nach 48 Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert, der Niederschlag wurde aufs Filter gebracht und mit Wasser von 50° ausgewaschen. Die weitere Behandlung war analog der schon vorher öfters beschriebenen.

0,8698 gr Substanz
gaben 0,4513 gr Fe_2O_3 und 0,0540 gr K_2SO_4
oder 36,32% Fe und 2,78% K.

Nach dieser Analyse steht die Substanz dem Ferriferrocyanid $[Fe\,Cy_6]_3\ Fe_4^{III} \cdot 10$ aq. nahe. (Siehe pag. 32.)

Dasselbe Produkt, nämlich Ferriferrocyanid erhält man, wenn man zuerst lösliches Berliner Blau herstellt und dies mit einem k a l t e n Gemisch von überschüssigem Ferrichlorid und Natriumacetat behandelt.

Lösliches Berliner Blau wurde zuerst hergestellt und zwar auf folgende Weise. 150 gr gelbes Blutlaugensalz wurden gelöst, filtriert und mit einer filtrierten Lösung von 70 gr krystallisierten Ferrichlorides zusammengebracht. Die blaue Lösung wurde auf 3 l mit Wasser verdünnt, mit Chlorkalium niedergeschlagen, der Niederschlag aufs Filter gebracht und vom Kaliumchlorid durch Alkohol befreit.

Dieses in Wasser klar lösliche Berliner Blau wurde mit einem kalten Gemisch von überschüssigem Ferrichlorid und Natriumacetat behandelt und der dadurch gebildete Niederschlag durch Dekantieren und späteres Auswaschen auf dem Filter mit kaltem Wasser gereinigt und in der üblichen Weise weiter behandelt.

0,6476 gr Substanz
gaben 0,3408 Fe_2O_3
oder 36,84% Fe.

Nach dieser Analye und dem qualitativen Verhalten ist der Niederschlag aus löslichem Berliner Blau und überschüssigem Ferrichlorid bei Gegenwart von Natriumacetat identisch mit dem Ferriferrocyanid $[Fe\,Cy_6]_3\ Fe_4^{III} \cdot 10$ aq.

III.

Unlösliches Berliner Blau aus 1 Molekül Ferrocyankalium, 1 Molekül Ferri- und 1 Molekül Ferrosalz in neutraler Lösung.

52 gr Ferrocyankalium wurden in Wasser gelöst, filtriert und mit einer filtrierten Lösung von 60 gr Eisenammoniakalaun und 35 gr Ferrosulfat vereinigt. Die Bildung dieses gemischten Salzes fand derart statt, dass in die Lösung des Ferrocyankaliums ein starker Kohlensäurestrom eingeleitet wurde, um einer eventuellen Oxydation des Ferrosalzes vor-

zubeugen. Nach 4 Tagen wurde filtriert, der Niederschlag mit Alkohol und Aether nach genügendem Auswaschen getrocknet und über Phosphorpentoxyd im Vacuum 3 Monate stehen gelassen.

0,2452 gr Substanz
gaben 0,1300 gr Fe_2O_3 und 0,0084 gr K_2SO_4
0,2057 gr Substanz
gaben 0,1558 gr CO_2 und 0,0480 H_2O

berechnet für die Formel

$$\left.\begin{matrix} Fe\,Cy_6 & = & Fe\,(OH)_2 \\ Fe\,Cy_6 & = & H_2 \end{matrix}\right\rangle Fe + 4^1/_2\ H_2O \cdot$$

	% Fe	% C	% H_2O	% K
berechnet	39,5	20,3	16,5	—
gefunden	37,1	20,79	16,51	1,54

Dieses Blau ist demnach das Ferriferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, was auch durch die qualitativen Reaktionen (Seite 30) bestätigt wird.

Wasserbestimmungen wurden auf dieselbe Weise ausgeführt, wie beim löslichen Berliner Blau.

0,6433 gr Substanz wurden von 120° an erhitzt.

Temperatur	Stunden	Verlustprozente
120°	3	4,6
130°	2	5,8
140°	4	6,9
150°	4	14,3
160°	2	15,4
170°	3^{30}	22,51 zersetzt
185°	3	41,7
195°	3	41,9
225°	3	41,9
250°	3	42,2
290°	1^{30}	42,5
geglüht	10 min.	44,2

Man ersieht ohne weiteres aus den Daten, dass das Verhalten des unlöslichen Berliner Blaus mit dem des löslichen beim Erhitzen vollkommen übereinstimmt. Zwischen den Temperaturen von 100°—160° oder 170° findet ein allmähliches Entweichen von Cyan statt, dann wird Wasser abgegeben, und erst mit dem Wasserverlust ist die (vollständige) Zersetzung des Produktes abgeschlossen: die Farbe schlägt von einem tiefen Schwarzblau in ein reines Rotbraun über.

Qualitative Reaktionen.

Das soeben beschriebene Ferriferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure zeigte beim Behandeln mit Weinsäure, weinsaurem Salz und Oxalsäure dasselbe Verhalten wie das reine Ferrisalz, hingegen wurde in der oxalsauren Lösung durch kaltes Ammoniak ein Niederschlag hervorgerufen, der im ersten Augenblick blau war, dann für einen Moment eine olivenähnliche Färbung erkennen liess und schliesslich sich als schwarzer Körper zu Boden setzte. Daraus geht hervor, dass im Extraradikal das Eisen zwei- und dreiwertig gebunden ist.

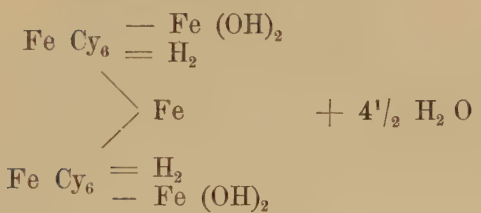
Unlösliches Berliner Blau aus 1 Molekül Ferrocyankalium, 1 Molekül Ferri- und 1 Molekül Ferrosalz in schwach salzsaurer Lösung.

Lässt man das gebildete unlösliche Berliner Blau längere Zeit mit dem überschüssigen Ferrosalz unter Zusatz von wenig Salzsäure in Berührung, so kann man reinere Präparate erzielen, indem der Alkaligehalt sinkt, während der Eisengehalt steigt und sich dem berechneten Werte nähert. Es zeigt sich dies bei dem auf folgende Weise hergestellten Ferroferriferrocyanid

52 gr Ferrocyankalium, 60 gr Eisenammoniakalaun und 35 gr Ferrosulfat wurden in Wasser gelöst und vereinigt. Der Lösung des Blutlaugensalzes waren 20 ccm 20% Salzsäure zugesetzt worden. Das überschüssige Ferrosulfat blieb 8 Tage lang über dem Niederschlage stehen, erst dann wurde abfiltriert und der Niederschlag gereinigt und getrocknet. Das Vacuum über Phosphorpentoxyd wurde drei Monate lang unterhalten.

0,5706 gr Substanz
gaben 0,3146 gr Fe_2O_3 und 0,0124 g K_2SO_4

berechnet für die Formel



	% Fe	% K
berechnet	39,5	—
gefunden	38,6	0,97
gefunden beim vorigen Körper	37,1	1,54

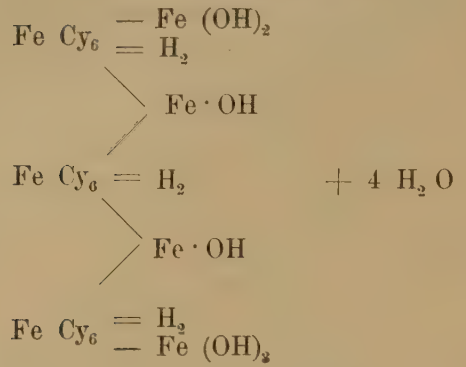
IV.

Ferriferrocyanid aus 1 Molekül Ferrocyankalium, 1 Molekül Ferro- und 4,6 Molekülen Ferrisalz.

Zur Darstellung wurden 52 gr Ferrocyankalium angewandt, welche in Wasser gelöst und filtriert wurden. Zu dieser Lösung, welche auf 3 l verdünnt wurde, kam ein Gemisch von 35 gr Ferrosulfat und 177,6 gr Eisenammoniakalaun, welche für sich gelöst, filtriert und dann vereinigt wurden. Die Bildung erfolgte unter Einleiten von Kohlensäure bei Gegenwart von sehr wenig Salzsäure, um das Zustandekommen von basischen Salzen zu verhindern. Nach viertägigem Einleiten von Kohlensäure wurde vom Niederschlage dekantiert, dieser durch Waschen mit reinem Wasser vier Wochen lang gereinigt, mit Alkohol und Aether getrocknet und im Vacuum über Phosphorpentoxyd 5 Monate aufbewahrt.

0,4660 gr Substanz ergaben
0,2444 Fe_2O_3 und 0,0100 K_2SO_4
0,1577 gr Substanz ergaben
0,1222 CO_2 und 0,0340 H_2O
0,1540 gr Substanz ergaben
0,1198 CO_2 und 0,0395 H_2O.

berechnet für die Formel



	% Fe	% C	% H_2O	% K
berechnet	37,69	20,77	17,31	—
gefunden	36,71	21,21	16,39	0,96
		21,13	16,78	

0,8955 gr wurden von 100° an bis zum Glühen erhitzt und die Verlustprozente an flüchtiger Substanz bestimmt.

Temperatur	Stunden	Verlustprozente
100°	4	0
115°	2	3,73
120°	4	4,3
130°	4	5,3
138°	2	6,17
140°	4	6,4
150°	4	12,1
160°	2	15,3
170°	3^{30}	20,0 zersetzt
185°	3	42,5
195°	3	42,9
225°	3	43,0
250°	3	43,3
290°	1^{30}	43,6
geglüht	10 min.	45,6

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den beim Erhitzen des Ferroferriferrocyanides erhaltenen Gewichtsverlusten ist vollkommen genügend, um zu zeigen, dass in beiden

Verbindungen das Wasser fest gebunden ist. Bis zu 140° ist die Gewichtsabnahme nur gering, und erst bei 170° findet Zersetzung statt.

Qualitatives Verhalten.

Das aus einem Molekül Ferrocyankalium, einem Molekül Ferro- und ca. 5 Molekülen Ferrisalz hergestellte unlösliche Berliner Blau war in Oxalsäure, oxalsaurem Ammon und Seignettesalz momentan löslich. Die dunkelblaue Ammonoxalatlösung wurde durch kaltes Ammoniak schnell in rotbraunes Ferrihydroxyd zersetzt. Daraus geht hervor, dass das in Frage stehende Produkt Ferriferrocyanid ist.

V.

Unlösliches Berliner Blau: Ferriferrocyanid aus 1 Molekül Ferrocyankalium 1,4 Molekülen Ferri- und 3 Molekülen Ferrosalz in fast neutraler Lösung.

Zur Darstellung wurden angewendet 52 gr Ferrocyankalium, 83 gr Eisenammoniakalaun und 100 gr Ferrosulfat. Die einzelnen Salze wurden in Wasser gelöst und filtriert. Die Auflösung des Ferrosulfates geschah in sehr schwach salzsaurer Lösung unter Einleitung von Kohlensäure. Die Ferro- und Ferrisalzlösungen wurden dann vereinigt, genügend vermischt und darauf in die Ferrocyankaliumlösung gegossen, welche auf 3 l verdünnt worden war. Die Bildung des unlöslichen Salzes kam bei Gegenwart eines Kohlensäurestromes zustande. Durch Auswaschen mit reinem Wasser wurde der Niederschlag 4 Wochen lang gereinigt, mit Alkohol und Aether auf dem Filter getrocknet, pulverisiert und 2 Monate im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

0,8354 gr Substanz ergaben
0,4320 Fe_3O_3 und 0,0214 K_2SO_4
oder 36,2% Fe und 1,15% K.

Dieser für Eisen gefundene Wert zeigt mit jenen, die auf Seite 26 und 28 für das Ferriferrocyanid $[Fe\,Cy_6]_3\,Fe_4^{III}$ 10 aqu. angegeben sind, eine auffallende Uebereinstimmung.

Die qualitativen Reaktionen stimmten mit denen des vorher beschriebenen Körpers völlig überein Da kaltes

Ammoniak aus der Ammonoxalatlösung sehr schnell rotbraunes $Fe(OH)_3$ fällt, erwies sich das dargestellte Blau als Ferriferrocyanid.

Daraus geht hervor, dass die Kaliumatome des Ferrocyankaliums am leichtesten durch dreiwertiges Eisen ersetzt werden, und dass stets ein reines Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht, wenn eine genügende Anzahl von dreiwertigen Eisenatomen vorhanden ist, um die Plätze der beweglichen Kaliumatome einzunehmen. Zu gleicher Zeit anwesende Ferroatome werden nicht berücksichtigt.

VI.

Unlösliches Berliner Blau: Ferroferriferrocyanid aus 1 Molekül Ferrocyankalium, 1 Molekül Ferrisalz und 1 Molekül Ferrosalz in stark salzsaurer Lösung.

Angewandt wurden 52 gr Ferrocyankalium, 35 gr Ferrosulfat und 60 gr Eisenammoniakalaun. Die einzelnen Lösungen wurden filtriert, das Ferrosalz wurde mit dem Ferrisalz gemischt und in die Lösung des gelben Blutlaugensalzes gegossen, die auf 3 l verdünnt und 5% salzsauer gemacht worden war. Die Bildung erfolgte unter Einleiten eines starken Kohlensäurestromes, der 8 Tage lang die überstehende Ferrosulfatlösung vor der Oxydation schützte. Darauf wurde vom Niederschlage dekantiert, dieser mit Wasser 4 Wochen lang gewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet, pulverisiert und 2 Monate im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

0,4266 gr Substanz ergaben
0,2174 gr Fe_2O_3 und 0,0058 gr K_2SO_4
oder 35,67% Fe und 0,61% K.

Es ist früher bemerkt worden, (pag. 17), dass eine zugesetzte Säure den Eisencyanverbindungen die extraradikalen Metallatome entzieht. Dies Analysenresultat bestätigt in auffallender Weise jene Behauptung. Obwohl hier, wie sofort durch die qualitativen Reaktionen gezeigt werden soll, ein Ferriferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure vorliegt, demnach also der Gesamteisengehalt entprechend der auf Seite 29 aufgestellten Formel $[Fe\,Cy_6]_2\,Fe_2^{III}\,Fe^{II}\,6^1/_2\,H_2O$ mehr als 39% betragen sollte, erreicht er bei diesem Produkte noch nicht einmal den Wert von 36%.

Qualitative Reaktionen.

Die Substanz löste sich in Oxalsäure-, Ammonoxalat- und Seignettesalzlösung klar auf.

Die blaue Ammonoxalatlösung gab mit kaltem Ammoniak schwarzes Eisenoxydul, das nach längerem Stehen in rotbraunes Ferrihydroxyd überging.

Demnach enthält diese aus einem Molekül Ferrocyankalium, einem Molekül Ferrichlorid und einem Molekül Ferrosulfat in stark salzsaurer Lösung hergestellte Verbindung Ferro- und Ferrieisen extraradikal gebunden.

Turnbulls Blau.

Den Namen „Turnbulls Blau“ darf man nur für das unlösliche Produkt anwenden, das man aus überschüssigem Ferrosalz und Ferricyankalium erhält. Der Name: „lösliches Turnbulls Blau“ ist nicht nur überflüssig, sondern auch geeignet, Missverständnisse hervorzurufen, da das in Wasser lösliche Blau, welche aus überschüssigem Ferricyankalium und Ferrosalz hergestellt wird, das Kaliumferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ist, also mit dem löslichen Berliner Blau identisch ist.

Bei der Darstellung von

Löslichem Berliner Blau aus überschüssigem Ferricyankalium und Ferrosalz

hat man zu beachten, dass das gelöste Ferrosalz in die Lösung des überschüssigen Ferricyankaliums gegossen wird. Verfährt man umgekehrt, dann entsteht ein unlösliches Blau, das mit dem überschüssigen Ferricyankalium nicht weiter reagiert.

Ich stellte lösliches Berliner Blau dar, indem ich 2 gr Mohrschen Salzes in einem Becherglase auflöste und die Lösung in eine solche von 10 gr Ferricyankalium goss. Der entstandene Niederschlag wurde so lange mit Wasser durch Dekantieren gereinigt, bis er löslich wurde. Die blaue Lösung wurde durch Chlorkalium niedergeschlagen und durch Dekantieren alles überschüssige Ferricyankalium entfernt. Dann wurde wiederum mit reinem Wasser so lange ausgewaschen, bis sich alles klar löste.

Die tiefblaue Lösung wurde mit Ammonoxalat verdünnt und mit eiskaltem Ammoniak versetzt. Es fiel nach kurzer Zeit rotbraunes Ferrihydroxyd aus.

Produkte, die aus 0,5 gr Mohrschen Salzes und 5 gr resp. 2 g Ferricyankalium hergestellt worden waren, verhielten sich nach völligem Auswaschen gegen Ammoniak ebenso. Die Auflösung des Ferrosalzes geschah bei den beiden letzten Versuchen unter Luftabschluss in einem Reagiergläschen, das ganz mit Wasser gefüllt und sorfältig verstopft wurde.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, das die löslichen Blaus aus überschüssigem Ferrocyankalium und Ferrisalz einerseits und überschüssigem Ferricyankalium und Ferrosalz andererseits identisch sind.

Unlösliches Turnbulls Blau.

Ein vom unlöslichen Berliner Blau verschiedenes unlösliches Turnbulls Blau entsteht aus Ferricyankalium und vollkommen reinem, überschüssigen Ferrosalz. Dabei müssen auf ein Molekül Ferricyankalium zum mindesten 3 Moleküle Ferrosalz treffen.

Eine vollkommen oxydfreie Ferrosalzlösung wurde hergestellt, indem eine wässerige Ferrosulfatlösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas Eisendraht einige Tage unter Luftabschluss stehen blieb.

In die kalte, filtrierte Ferrosulfatlösung wurde die Lösung des Ferricyankaliums gegossen. Lässt man den Niederschlag unter Umrühren mehrere Tage stehen und wäscht ihn dann sehr lange mit Wasser aus, so zeigt der entstandene Körper zunächst kaum wahrnehmbare Unterschiede vom gewöhnlichen unlöslichen Berliner Blau. Er ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Oxalsäure und oxalsaurem Ammon leicht löslich und gibt mit kaltem, überschüssigen Ammoniak sehr schnell rotbraune Flocken. Bewahrt man ihn aber ungefähr drei Wochen im Vacuum über Phosphorpentoxyd auf, dann unterscheidet er sich von ebenso lange getrocknetem unlöslichen Berliner Blau sehr charakteristisch durch die Ammonkarbonatreaktion. Turnbulls Blau gibt nämlich mit einer Ammonkarbonatlösung eine intensiv braune Lösung, die in Eiskühlung gegen eine Stunde lang beständig ist, während das Berliner Blau mit dem Ammonkarbonat eine fast ganz farblose Flüssigkeit liefert. Nach dreimonatlichem Trocknen im Vacuum kam man auch durch das Verhalten gegen Ammoniak das Turnbulls Blau vom unlöslichen Berliner Blau unterscheiden. Man löst das Turnbulls Blau in eiskaltem, wässerigen Ammonoxalat, dem man ein paar Tropfen ver-

dünnter Oxalsäurelösung hinzufügt und gibt einen Tropfen kalten Ammoniaks hinzu. Es entsteht eine dunkelblaue Fällung, die auf Zusatz von noch einem resp. zwei oder drei Tropfen Ammoniak violett wird. Jetzt lässt man einige Minuten stehen und wartet einen weiteren Farbenumschlag ab. Tritt er nach 3 Minuten nicht ein, dann fügt man vorsichtig noch einen oder höchstens zwei Tropfen Ammoniak hinzu. Die Farbe schlägt nun von violett in grün um, und der entstandene grüne Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit zu Boden, während eine farblose Flüssigkeit über ihm steht. Erwärmt man ein wenig oder lässt man den Niederschlag etwa 10 Minuten lang stehen, dann wird er rotbraun. Trocknet man aber das Turnbulls Blau ungefähr 1 Jahr im Vacuum über Phosphorpentoxyd, dann braucht man bei der Ammoniakreaktion nicht so vorsichtig zu Werke zu gehen. Löst man den Körper in Oxalsäure und gibt einen beliebigen Ueberschuss von Ammoniak, das sogar Zimmertemperatur haben darf, hinzu, dann tritt die Grünfärbung überhaupt erst nach 10 Minuten ein; wendet man eiskaltes Ammoniak an, dann kommt sie erst nach einer halben oder dreiviertel Stunde zustande. Erwärmt man die über dem dunkelgrünen Niederschlag stehende, mattgelb gefärbte Flüssigkeit vorsichtig, dann steigen die grünen Flocken an die Oberfläche, wo sie in Berührung mit Luft rasch rotbraun werden. Filtriert man aber die eiskalte Flüssigkeit nach dem Auftreten der grünen Farbe des Niederschlages in eine angesäuerte und vollkommen oxydfreie Lösung von Mohrschem Salze, dann entsteht momentan ein tiefdunkelblau gefärbter Körper, der sich in der Farbe von Turnbulls oder Berliner Blau in nichts unterscheidet. Daraus geht hervor, dass in Turnbullsblau der Komplex das Ferricyan ist.

Dagegen liefert unlösliches Berliner Blau, das man in oxalsaurem Ammon oder Oxalsäure aufgelöst hat, mit wenig oder viel kaltem Ammoniak momentan oder nach wenigen Sekunden Flocken, die für einen Augenblick schwarzbraun sind und dann eine deutlich rotbraune Farbe annehmen. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob die Präparate frisch hergestellt sind, oder ob man sie Monate oder Jahre lang im Vacuum scharf getrocknet aufbewahrt hat. Es wurden Versuche angestellt mit Produkten, die 1 Jahr und solchen,

die sogar 3 Jahre im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd sich befunden hatten. Sie gaben stets genau dieselben Reaktionen. Filtriert man die mit kaltem Ammoniak zersetzten mattgelben Flüssigkeiten in eine angesäuerte Ferrosulfatlösung, dann entsteht ein ganz hellblau gefärbter Niederschlag, also ein Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegen Ammonkarbonat und auch gegen Ammoniak muss man erklären, dass Turnbulls Blau der beschriebenen Darstellungsweise pag. 38 vom unlöslichen Berliner Blau verschieden ist und dass Turnbulls Blau als Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure anzusehen ist.

Die Unterschiede in dem Verhalten der frisch hergestellten und der lange Zeit getrockneten Produkte werden dem verschiedenen Wassergehalt zuzuschreiben sein. Je mehr Wasser man den Körpern entzieht, desto fester werden die Bindungen und die Zersetzung durch Ammoniak tritt bedeutend langsamer ein, als bei den frisch hergestellten und fast garnicht getrockneten Präparaten. Bei diesen äussert sich die oxydierende Wirkung der Ferricyanwasserstoffsäure in alkalischer Lösung auf das anwesende Ferrohydroxyd zu schnell, als dass das Auftreten von Ferrohydroxyd beobachtet werden kann.

Auf quantitativem Wege ist ein Unterschied zwischen Berliner- und Turnbulls Blau kaum zu konstatieren. Bei allen Turnbullsblaus fand sich zwar der Theorie entsprechend ein geringerer Kohlenstoffgehalt als beim Berliner Blau, eine Differenz zwischen 1% und 3%, aber der Gehalt an Eisen war bei beiden fast gleich. Dagegen hatte Turnbulls Blau durchgängig einen höheren Wassergehalt als Berliner Blau und zwar betrug hier die Differenz durchschnittlich 2% bis 4%. Dies gilt natürlich für Präparate, die gleich lange im Vacuum gestanden hatten.

Ein mit unlöslichem Berliner Blau und zwar mit dem Ferriferrocyanid identisches Blau entsteht dagegen aus Ferricyankalium und einem überschüssigen Gemisch von Ferri- und Ferrosalz. Der Grund für diese Erscheinung und die ausführlicheren Versuche sind einige Seiten weiter

unten angegeben und es kann daher hier, um Wiederholungen zu vermeiden, nur darauf verwiesen werden.

Versuche, bei denen aus Ferricyankalium und überschüssigen Eisensalzen unlösliche blaue Körper dargestellt wurden.

I. Turnbulls Blau aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz bei gewöhnlicher Temperatur unter Einleiten von Kohlensäure.

II. Turnbulls Blau aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz bei Siedehitze unter Einleiten von Kohlensäure.

III. Turnbulls Blau aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einleiten eines Kohlensäurestromes.

IV. Berliner Blau: Ferriferrocyanid aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferri- und Ferrosalz.

I.

Turnbulls Blau aus 1 Molekül Ferricyankalinm und 5 Molekülen Ferrosalz.

Zur Darstellung wurden 89,6 gr Ferricyankalium in Wasser gelöst, filtriert und auf 3 l verdünnt. Diese Lösung wurde in eine solche von 230 gr Ferrosulfat und 208 gr Mohrschen Salzes unter Zusatz von 50 ccm 20% Salzsäure filtriert. Die Auflösung des Ferrosalzes in warmem, schwach salzsäurehaltigen Wasser erfolgte unter Einleiten von Kohlensäure. In die erhaltene Ferrosalzlösung wurde während der Bildung des Blaus Kohlensäure eingeleitet. 14 Tage lang blieb das überschüssige Ferrosalz über dem Niederschlage stehen, dann wurde durch Dekantieren getrennt. Der Niederschlag wurde 8 Wochen mit reinem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet, pulverisiert und 3 Monate über Phosphorpentoxyd im Vacuum stehen gelassen.

0,4894 gr Substanz ergab
0,2584 Fe_2O_3 und 0,0100 K_2SO_4
0,2045 gr Substanz ergab
0,1507 CO_2 und 0,0504 H_2O

berechnet für die Formel

$$Fe\ Cy_6 \begin{matrix} -\ Fe\ OH \\ -\ H \end{matrix} \Big\rangle Fe + 5\tfrac{1}{2}\ H_2O$$
$$Fe\ Cy_6 \begin{matrix} -\ H \\ -\ Fe\ OH \end{matrix}$$

	% Fe	% C	% HO_2	% K
berechnet	38,51	19,81	18,57	—
gefunden	36,96	20,1	18,6	0,92

II.

Turnbulls Blau aus 1 Molekül Ferricyankalium und 5 Molekülen Ferrosalz in der Siedehitze dargestellt.

Angewandt wurden 50 gr Ferricyankalium und 212 gr Ferrosulfat. Die filtrierten und zum Kochen erhitzten Lösungen der beiden Komponenten wurden unter Einleiten von Kohlensäure vereinigt. Das Gemisch blieb 14 Tage lang auf dem Wasserbade (täglich 6—8 Stunden). Dann wurde absitzen gelassen, vom Niederschlage dekantiert und dieser 14 Tage lang im Trichter mit siedendem Wasser ausgewaschen. Die dunkelblaue Masse verweilte an der Luft, bis sie trocken war, wurde dann zerrieben und 1 Monat im Vacuum über Phosphorpentoxyd stehen gelassen.

0,3210 gr Substanz gaben
0,1660 Fe_2O_3 und 0,0286 K_2SO_4
0,1110 gr Substanz gaben
0,0828 CO_2 und 0,0225 H_2O

berechnet für die Formel

$$Fe\ Cy_6 \begin{matrix} -\ Fe\ OH \\ -\ H \end{matrix} \Big\rangle Fe + 5\tfrac{1}{2}\ H_2O$$
$$Fe\ Cy_6 \begin{matrix} -\ H \\ -\ Fe.OH \end{matrix}$$

	% Fe	% C	% H_2O	% K
berechnet	38,51	19,81	18,57	—
gefunden	36,38	20,34	15,63	4,00

III.

Turnbulls Blau aus 1 Molekül Ferricyankalium und 5 Molekülen Ferrosalz dargestellt bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einleitung eines Kohlensäurestromes.

Die angewandten Mengen und die Reinigung des Niederschlages entsprachen vollkommen denen des Präparates No I.

0,7252 gr Substanz gaben
0,3699 Fe_2O_3 und 0,0302 K_2SO_4
0,2058 gr Substanz gaben
0,1478 CO_2 und 0,0560 H_2O

berechnet für die Formel

$$\begin{array}{l} Fe\,Cy_6 \begin{array}{l} - Fe \cdot OH \\ - H \end{array} \\ \qquad\quad > Fe \qquad + 7\,H_2O \\ Fe\,Cy_6 \begin{array}{l} - H \\ - Fe \cdot OH \end{array} \end{array}$$

	% Fe	% C	% H_2O	% K
berechnet	35,5	18,22	20,5	—
gefunden	35,71	19,59	20,55	1,87

Die qualitativen Reaktionen der beiden letzten Körper waren vollkommen übereinstimmend mit denen, welche für den ersten angegeben sind.

IV.

Unlösliches Berliner Blau: Ferriferrrocyanid aus Ferricyankalium und einem Gemisch von Ferro- und Ferrisalz.

Nach den angeführten Versuchen entsteht ein vom unlöslichen Berliner Blau (Ferriferrocyanid) verschiedenes Turnbulls Blau (Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure) unter der Bedingung, dass Ferricyankaliumlösung zu überschüssigem, reinen Ferrosalz tritt. Wahrscheinlich werden hierbei die drei beweglichen Kaliumatome des Ferricyankaliums sogleich durch mindestens zwei Atome Ferroeisen ersetzt.

Die Umlagerung des Moleküls d. h. die Bildung eines Ferrocyanderivates wird durch die zwei konkurrierenden extraradikalen Ferroatome aufgehoben.

Verfährt man umgekehrt, indem man Ferrosalzlösung zum Ferricyankalium bringt, dann bildet sich wohl zuerst das Kaliumferrosalz des Ferricyanwasserstoffes mit nur einem extraradikalen Ferroatom $[Fe^{III}Cy_6]$ $Fe^{II}K$, und dieses lagert sich alsbald um in das Kaliumferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs $[Fe^{II}Cy_6]$ $Fe^{III}K$, also in lösliches Berliner Blau, aus dem weiterhin durch Ferrisalz unlösliches Berliner Blau: Ferriferrocyanid entsteht.

Dies kommt auch zustande, wenn man Ferridcyankalium zu einem Ueberschuss von Ferro- und Ferrisalz fügt, wobei voraussichtlich in erster Linie ein Ersatz der Kaliumatome durch Ferro- und Ferrieisen zugleich erfolgt, und zwar derart, dass nur ein Ferroatom auf den Komplex Ferricyan $[Fe^{III}Cy_6]$ kommt. Das so zunächst entstehende Ferriferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure lagert sich dann in ein Ferrocyanderivat um, indem das extraradikale Ferroatom mit dem komplexen Ferriatom die Stellen austauscht oder den Oxydationsgrad wechselt.

Dass hier, also bei Einwirkung von Ferricyankalium auf ein Gemisch von Ferro- und Ferrisalz die Umlagerung zu dem Ferrocyanide eintritt, während sie beim Zusammentreffen von Ferricyankalium auf reines Ferrosalz ausbleibt, ist wohl so zu erklären, dass mehrere zugleich für Kalium in das Ferridcyankalium eindringende Ferroatome in dem Bestreben, auf Kosten des zentralen Ferriatomes (des Ferricyankomplexes) sich zu oxydieren oder zum Zentrum eines Ferrocyankomplexes zu werden, einander das Gleichgewicht halten, ein Zustand, der natürlich unmöglich ist, wenn gleich anfangs durch die Gegenwart von Ferrisalz neben dem Ferrosalz mit diesem zugleich Ferrieisen die Kaliumatome des Ferrocyankaliums substituiert, sodass nur ein Ferroatom extraradikal steht.

Zur quantitativen Untersuchung wurde ein Präparat folgendermassen hergestellt.

150 gr Ferricyankaliumlösung wurden in ein Gemisch von 40 ccm gesättigter Eisenchloridlösung und 250 gr Ferro-

sulfatlösung gegossen. Der Ferrosalzlösung waren 50 ccm 20% Salzsäure zugesetzt.

Es kamen demnach auf 1 Molekül Ferricyankalium 2 Moleküle Ferro- und 0,4 Molekül Ferrisalz.

Der unlösliche Niederschlag wurde solange durch Dekantieren gereinigt, bis sich im Waschwasser kein Alkali mehr nachweisen liess. Die Dauer des Trocknens im Vacuum über Phosphorpentoxyd betrug 3 Monate.

0,9007 gr Substanz gaben
0,4597 Fe_2O_3 und 0,0354 K_2SO_4
oder 35,73% Fe und 1,77% K.

Ein zweites Ferriferrocyanid wurde aus ein Molekül Ferricyankalium, 2,12 Molekülen Ferro- und 0,4 Molekülen Ferrisalz hergestellt.

Angewandt wurden 150 gr Ferricyankalium, 270 gr Ferrosulfat und 40 ccm konzentrierte Ferrichloridlösung. Das Vacuum über Phosphorpentoxyd blieb 5 Monate erhalten.

0,3949 gr Substanz gaben
0,2068 F_2O_3 und 0,0148 K_2SO_4
oder 36,65% Fe und 1,68% K.

Die qualitative Untersuchung der beiden Präparate zeigte das Verhalten des Ferrocyanides: die oxalsaure Lösung wurde durch kaltes Ammoniak schnell in rotbraunes Ferrihydroxyd zersetzt.

Färbungen komplexer Cyanverbindungen mit Schwermetallen.

Die intensiv blaue Farbe des Berliner Blaus gab bald nach seiner Entdeckung Veranlassung, über die Ursache dieser Erscheinung zu spekulieren. Als Woodward die bis dahin geheim gehaltene Erfindung von Diesbach und Dippel im Jahre 1724 bekannt gab, glaubte man zunächst, das Eisen als „färbendes Prinzip“ des Berliner Blaus ansehen zu müssen. Aber Scheele schrieb der Blausäure die färbende Kraft zu, weil ein mit Eisenvitriol und Alkali getränktes Stück Papier sich blau färbte, wenn er das von ihm entdeckte Gas darauf leitete.[1])

[1]) Koppe, Geschichte der Chemie IV. 369.

Doch kann man auf Grund der Tatsache, dass weder Ferro- noch Ferricyankalim an sich stärker gefärbt sind als andere Ferro- und Ferrisalze, nicht mehr annehmen, dass die Bindungen von Blausäure an Eisen für sich allein chromophoren Charakter tragen. Das Zustandekommen einer intensiven Blaufärbung ist vielmehr bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit von Ferro- und Ferricyanverbindungen in demselben Molekül. Danach könnte man vermuten, dass allgemein die Konkurrenz zweier Schwermetallatome von verschiedener Wertigkeit um die Cyangruppen desselben Moleküls die Ursache der Färbung sei. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde versucht, aus Ferro- und Ferricyankalium, sowie Chromi- und Kobalticyankalium mit den verschiedenen Schwermetallsalzen charakteristische Farbreaktionen zu erhalten.

Dabei ergab sich, dass Ferrocyankalium ausser mit Ferrisalz noch mit Titan- und Uransalz eine intensive und zwar rotbraune Färbung liefert, Ferricyankalium aber mit mehreren Salzen zweiwertiger Schwermetalle wie Mangan-Kobalt- und Nickelchlorür dunkelbraune Fällungen liefert.

Chromicyankalium gibt mit Ferrosalz einen charakteristischen, schön ziegelroten Niederschlag, mit Chromochlorid eine braune Fällung.

Man kann daher folgern, dass die Konkurrenz verschiedenwertiger Metalle um die Cyanreste eines Moleküls öfters deutliche und sogar auffallende Färbungen liefert.

Im Kobalticyankalium ist das Cyan ausserordentlich fest an das Schwermetall gebunden, sodass selbst Quecksilberoxyd, das Eisencyanide in wässeriger Suspension rasch und vollständig zersetzt, nicht darauf einwirkt. Es ist daher nicht zu verwundern, dass Schwermetalle, die an den ungewöhnlich stabilen Komplex des Kobalticyanides treten, mit dem Kobaltatom nicht in eine Konkurrenz um die Cyangruppen gelangen können, sodass also hier charakteristische Färbungen unterbleiben. Tatsächlich liefert Kobalticyankalium mit keinem Metallsalz auffallend gefärbte Niederschläge.

Tabellen.

I.

Ferrocyankalium gab in schwach salzsaurer Lösung folgende Färbungen:

1) mit	$AuCl_3$	apfelgrüne Lösung.
2) „	$SbCl_3$	hellgrüner Niederschlag, in HCl löslich mit grüner Farbe.
3) „	$Al_2(SO_4)_3$	keine Färbung und Fällung
4) „	$CeCl_3$	„ „ „ „
5) „	$La_2(SO_4)_3$	„ „ „ „
6) „	$DiCl_3$	„ „ „ „
7) „	$IrCl_3$	„ „ „ „
8) „	$TiCl_3$	lehmfarbener Niederschlag unlöslich in HCl
9) „	TiO_2 in H_2SO_4	rotbrauner Niederschlag unlöslich in HCl
10) „	$Bi(NO_3)_3$	hellgelber Niederschlag, löst sich in verdünnter HCl farblos.
11) „	$AsCl_3$	weisser Niederschlag, unlöslich in verdünnter HCl
12) „	$CrCl_3$	grüne Lösung.

II.

Ferricyankalium gab in neutraler Lösung folgende Färbungen:

1) mit	$ZuCl_2$	lachsfarbener Niederschlag	unlöslich in HCl
2) „	$MnCl_2$	dunkelbrauner „	„ „ „
3) „	$CoCl_2$	„	„ „ „ „
4) „	$NiSO_4$	brauner „	„ „ „
5) „	$CuSO_4$	olivengrüner „	„ „ „

6) „ $CdSO_4$ gelber Niederschlag löslich in HCl
7) „ $Bi(NO_3)_3$ olivengrüner „ „ „ „
8) „ $Pb(NO_3)_2$ olivengrüne Lösung, auf Zusatz von HCl fällt ein grüngelber Niederschlag
9) „ $HgCl_2$ kein Niederschlag, keine Färbung
10) „ $HgNO_3$ rotbrauner Niederschlag, der durch HCl grüngelb wird.
11) „ $SbCl_3$ kein Niederschlag, keine Färbung
12) „ $AgNO_3$ rotbrauner Niederschlag
13) „ $UrO_2(COOCH_3)_2$ rotbraune Färbung.

III.

Kobalticyankalium wurde auf folgende Weise hergestellt. Kobaltnitrat wurde mit reinem 99% Cyankalium gefällt und ausgewaschen. 57 gr des so bereiteten Kobaltcyanides wurden mit1 40 gr Cyankalium, die in Wasser gelöst waren, übergossen und auf dem Wasserbade wurde das gebildete und in Lösung gegangene Kobaltocyankalium eingedampft. Die abgeschiedenen, tiefgelben Krystalle des Kobalticyanides wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt, bis sie mattgelb waren, und bis sich durch Eisensalze kein anhaftendes Cyankalium mehr nachweisen lies.

Das vollkommen reine Kobalticyankalium gab folgende Färbungen:

1) mit $FeSO_4$ hellgrüner Niederschlag, unlöslich in HCl
2) „ $FeCl_3$ keine Färbung und Fällung
3) „ $ZnCl_2$ weisser Niederschlag, unlöslich in HCl
4) „ $MnCl_2$ „ „ „ „ „
5) „ $NiSO_4$ himmelblauer „ „ „ „
6) „ $CoSO_4$ rosenroter „ „ „ „
7) „ $CuSO_4$ himmelblauer „ „ „ „
8) „ $CdSO_4$ weisser „ löslich „ „
9) „ $Bi(NO_3)_3$ kein Niederschlag, keine Färbung
10) „ $Pb(NO_3)_2$ weisslicher Niederschlag lösl. in HNO_3
11) „ $HgCl_2$ kein „ keine Färbung
12) „ $HgNO_3$ weisser „ unlöslich in HNO_3
13) „ $SnCl_2$ kein „ keine Färbung
14) „ $AgNO_3$ weisser „ löslich in NH_3
15) „ $AuCl_3$ kein „ keine Färbung

16) „ $SbCl_3$ weisser Niederschlag
17) „ $Al_2(SO_4)_3$ kein „ keine Färbung
18) „ $AsCl_3$ weisser „ löslich in HCl
19) „ $CrCl_3$ grüne Lösung
20) „ $TiCl_3$ weisser „ unlöslich in HCl
21) „ $CeCl_3$ keine Fällung und Färbung
22) „ $La_2(SO_4)_3$ „ „ „ „
23) „ $DiCl_3$ „ „ „ „
24) „ $IrCl_3$ „ „ „ „
25) „ $CrCl_2$ schmutzig weisser Niederschlag, unlöslich in HCl, wird durch NH_3 braun.

IV.

Chromicyankalium wurde nach Christensens Angaben[1]) in tiefgelben, spiessigen Krystallen erhalten. Darstellung und Reinigung ging rasch von statten, auch die Ausbeute war gut.

Das in Wasser gelöste Chromicyankalium gab folgende Färbungen:

1) mit $FeSO_4$ ziegelroter Niederschlag, unlösl. in HCl
2) „ $FeCl_3$ keine Fällung und Färbung
3) „ $ZnCl_2$ gelbweisser Niederschlag löslich in HCl
4) „ $MnCl_2$ „ „ unlöslich „ „
5) „ $NiSO_4$ grünlichweisser „ „ „ „
6) „ $CoSO_4$ rosa „ „ „ „
7) „ $CuSO_4$ grüner „ „ „ „
8) „ $CdSO_4$ gelblichweisser „ löslich „ „
9) „ $PbSO_4$ gelber „
10) „ $HgCl_2$ „ „ löslich „ „
11) „ $HgNO_3$ schwarzer „ offenbar fein verteiltes Hg
12) „ $AgNO_3$ gelber „ unlöslich in NH_3
13) „ $SbCl_3$ fleischfarbener „ löslich in HCl
14) „ $AsCl_3$ „ „ unlöslich „ „
15) „ $Bi(NO_3)_3$ kein „ keine Färbung

[1]) Journ. pr. 31. 163.

16)	„	$Sn Cl_2$	kein	Niederschlag	keine	Färbung
17)	„	$Au Cl_3$	„	„	„	„
18)	„	$Al_2 (SO_4)_3$	„	„	„	„
19)	„	$Ce Cl_3$	„	„	„	„
20)	„	$La_2 (SO_4)_3$	„	„	„	„
21)	„	$Di Cl_3$	„	„	„	„
22)	„	$Ir Cl_3$	„	„	„	„
23)	„	$Cr Cl_3$	„	„	„	„
24)	„	$Cr Cl_2$	zuerst brauner, dann schmutziggrüner Niederschlag, der sich in HCl mit gelbbrauner Farbe auflöst. Auf Zusatz von NH_3 entsteht eine schwach blaue Färbung.			

Das kaliumhaltige Ferroferrocyanid, der Blausäurerückstand und Williamsons Blau.

Wie man sich über die Konstitution von Berliner- und Turnbullsblau bisher nicht einigen konnte, so war man sich auch über die des kaliumhaltigen Ferroferrocyanides, über die des Blausäurerückstandes und des Williamsons-Blaus unklar. Die Untersuchung wird dadurch erschwert, dass das weisse, kaliumhaltige Ferroferrocyanid, welches man aus Ferrocyankalium und Ferrosulfat erhält, sich an der Luft ausserordentlich schnell oxydiert und dabei in einen blauen Körper übergeführt wird.

Nach Robiquet ist die Zusammensetzung des Ferroferrocyanides verschieden je nach dem Verhältnisse, in welchem man das Ferrocyankalium und Eisenoxydulsalz zusammenbringt. Gay-Lussac gab ihm die Formel: $4\,K\,Cy_2 \cdot 2\,Fe\,Cy_2$, Liebig $2\,K\,Cy \cdot 5\,Fe\,Cy_2$[1]), sie sahen also den Niederschlag an als ein gemischtes Cyanid, schlossen sich der Ansicht von Berzelius an, dass alle Berliner Blaus und die diesen ähnlichen Körper als Doppelcyanüre aufzufassen seien und widersprachen der Ansicht von Porret, der schon 1815 der sogenannten Eisencyansäure die Formel $H_4\,Fe\,Cy_6$ gab.

Andere Forscher behaupteten, dass unter Umständen das Ferroferrocyanid mit dem Rückstand von der Blausäurebereitung identisch sei, und dass eine Identität beider Salze dann vorhanden wäre, wenn die Mengen des extraradikalen Eisens und Kaliums in beiden Substanzen übereinstimmten.

Aschoff[2]) hingegen widersprach dieser Ansicht und stellte für den Rückstand die Formel $K_6\,Fe_5^{II}\,(Fe\,Cy_6)_4$ auf.

[1]) Graham Otto, Lehrbuch der anorg. Ch. 5. Aufl. IV, 694.
[2]) A. P. 156. 257.

Man erhält diesen bekanntlich, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit gelbem Blutlaugensalz solange erhitzt, bis keine Blausäure mehr entweicht. Er stellt eine weissblaue, sehr zähe Masse dar, die an der Luft langsam hellgrünblau wird. Gay-Lussac und Liebig[1]) stellten für diesen Blausäurerückstand eine bestimmte Formel auf aus der Menge der entwickelten und aufgefangenen Blausäure. Diese beiden Forscher, wie alle übrigen, welche auf solche Weise die Zusammensetzung ermitteln wollten, kamen zu ganz verschiedenen Resultaten. So findet man in der Literatur Angaben, wie 2 KCN 3 FeCN; KCN 5 FeCN; KCN 2 FeCN und noch viele ähnliche. Nur darin sind drei verschiedene Autoren einig, dass bei der Destillation die Hälfte des Cyans als Blausäure erhalten wird, nämlich Geiger, Williamson[2]) und Graham[3])

Nach Erlenmeyer[4]) vollzieht sich die Bildung in folgenden drei Phasen:

I. $2\ K_4\ Fe\ Cy_6 + 4\ H_2\ SO_4 = 2\ H_4\ Fe\ Cy_6 + 4\ K_2\ SO_4$

II. $2\ H_4\ Fe\ Cy_6 \rightarrow H_2\ Fe\ (Fe\ Cy_6) + 6\ HCN$

III. $H_2\ Fe\ (Fe\ Cy_6) + K_2\ SO_4 \rightarrow K_2\ Fe\ (Fe\ Cy_6) + H_2\ SO_4$

Nach ihm käme also dem Rückstand die Formel: $K_2\ Fe\ (Fe\ Cy_6)$ zu, und er bezeichnet ihn demgemäss als Dikaliumferroferrocyanid.

Etard und Bémont[5]) geben eine Darstellungsweise an, die Interesse verdient. Sie erhitzten Blutlaugensalz bis zum Teigigwerden im Vacuum und erhielten unter Entwicklung von Cyan ebenfalls einen weissen Körper, den sie für identisch hielten mit dem Rückstande von der Blausäurebereitung. Ferner gewannen sie eine weisse, sich bald an der Luft bläuende Masse, wenn sie in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz eine siedende Salmiaklösung tröpfelten. Auch diesen Körper sahen sie für ein kaliumhaltiges Ferroferrocyanid an, für identisch mit jenem Rückstand. Diese Versuche sind später nicht wiederholt worden.

---

[1]) Graham-Otto, Anorg. Ch. 4. Aufl. I. 1149.
[2]) A. 57. 227.
[3]) Siehe dessen Lehrbuch a. o. O.
[4]) Lehrbuch d. org. Ch. 154.
[5]) J. pr. (2) 31. 430.

Aschoff[1]) sagt, dass ein kaliumhaltiges Ferroferrocyanid entsteht, wenn man Ferrocyanwasserstoffsäure mit neutralen oder saurem schwefelsauren Kalium in wässeriger Lösung kocht. Dabei würden Blausäure und Schwefelsäure frei. Auch seine Angaben sind durch Kontrollversuche nicht geprüft worden.

Durch Aetzalkali soll der Blausäurerückstand Eisenhydroxydul und gelbes Blutlaugensalz geben. Durch Oxydationsmittel soll er in lösliches Berliner Blau übergeführt werden, das man so dargestellt nach seinem Entdecker „Williamsonsches Blau" nennt. Ueber dieses Blau wird weiter unten eingehend berichtet werden.

Da einer Reindarstellung des kaliumhaltigen Ferroferrocyanides überaus grosse Schwierigkeiten im Wege standen, weil schon ein ganz kurzes Verweilen des weissen Niederschlags an der Luft eine Oxydation zufolge hat, so wurde für die Untersuchungen der weisse Körper durch Luftoxydation in einen blauen verwandelt, dessen Farbe konstant blieb. In gleicher Weise wurde der Blausäurerückstand behandelt.

Die Versuche haben ergeben, dass der Blausäurerückstand ungefähr der Erlenmeyerschen Formel entspricht, „ungefähr" deshalb, weil das extraradikale zweiwertige Eisen langsam durch den Luftsauerstoff zu dreiwertigem oxydiert wird und so ganz allmälig ein Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht, das im Extraradikal ein Gemisch von Ferro- Ferri- und Kaliumatomen enthält, deren Verhältnis zu einander je nach dem Grade der Oxydation sich ändert.

Das an der Luft oxydierte kaliumhaltige Ferroferrocyanid ist sowohl vor wie nach der Oxydation etwas anderes als der Blausäurerückstand. Denn es enthält nach der Oxydation durch Luft viel weniger Kalium, etwa nur die Hälfte, als der oxydierte Rückstand. Das Aussehen dieser beiden oxydierten Körper ist total von einander verschieden, das kaliumhaltige oxydierte Ferroferrocyanid hat eine violette Farbe und wird nach sehr langem Auswaschen in Wasser löslich, wenn bei der Oxydation und beim Reinigen

[1]) Arch. d. Pharm. N. F. 106. 269.

keine Säure zugegen war. Es zersetzt sich mit wenig kaltem Ammoniak langsam und bildet zwischendurch dunkelgrüne bis dunkelolivenfarbene Fällungen, die schliesslich rotbraun werden. Es enthält also auch Oxyduleisen. Oxydiert man es bei Gegenwart von einem Tropfen Salzsäure mit einer genügenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd, dann wird die Farbe purpurviolettblau und der neue Körper wird in Wasser schliesslich ganz unlöslich, weil die Säure einen Teil des zum Lösen nötigen Kaliums entfernt. Diese Substanz gibt mit Ammoniak ebenfalls in ganz allmählicher Zersetzung durch grüne Fällung hindurch eine olivenfarbene und schliesslich erst eine rotbraune Fällung. In Oxalsäure ist sowohl das durch den Luftsauerstoff, wie das durch Wasserstoffsuperoxyd oxydierte Ferroferrocyanid nicht blank löslich, sondern ein Teil bleibt suspendiert und macht die Flüssigkeit trübe. Oxydiert man das Ferroferrocyanid mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von viel Salzsäure, dann erhält man einen dunkelblauen Körper, der in Wasser gänzlich unlöslich ist und in der Farbe mit Berliner- und Turnbulls Blau vollkommen übereinstimmt. In Oxalsäure ist der Körper blank löslich und diese Lösung gibt mit kaltem Ammoniak einen grünen Niederschlag von Ferrohydroxyd. Diese Substanz ist demnach mit Turnbulls Blau identisch.

Der durch Luft oxydierte Blausäurerückstand sieht, wie schon einmal erwähnt, grünlichgraublau aus. Oxydiert man ihn mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von einem Tropfen Salzsäure, dann bekommt man einen pupurfarbenen Schlamm, der sich sehr fest und zäh am Boden festsetzt, aber nicht harzig ist. Lässt man diesen auf dem Filter etwa einen Tag abtropfen, dann kann man mit einem Glasstabe die purpurfarbene, zerreibliche Masse innerhalb weniger Sekunden vermittelst sanften Drucks in eine Flüssigkeit verwandeln, die nach einigen Minuten erstarrt. Diese purpurne, feste Masse kann man durch Druck nicht mehr verflüssigen.

Es beruht diese Erscheinung wahrscheinlich darauf, dass der Schlamm, welcher vom Filter abgenommen wird, ziemlich viel Wasser enthält und in diesem Wasser durch Druck verflüssigt werden kann. Beim Erstarren spaltet er Wasser ab und kann sich dann nicht mehr in der geringen, ihm zu Gebote stehenden Wassermenge auflösen.

Durch Oxalsäure wird dieser Körper nicht gelöst, durch Ammoniak wird er schwer zersetzt in einen grünlichen, dann olivefarbenen, zuletzt braun werdenden Niederschlag. Er enthält also ebenfalls Ferroeisen.

Diesen purpurfarbenen Körper erhielt Williamson ebenfalls, als er den Rückstand von der Blausäurebereitung mit heisser verdünnter Salpetersäure oxydierte. Nach ihm heisst der durch Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid oder durch andere Oxydationsmittel oxydierte Blausäurerückstand:

Williamsons Blau.

Obwohl Williamson[1]) bei der Analyse weniger Kalium fand, als die Theorie verlangte, gab er doch dem neuen Blau die Formel $K\,Fe^{II}\,(Fe^{III}Cy_6)$, betrachtete dieses also als das Kaliumferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure.

Skraup hielt Williamsons Blau für identisch mit seinem durch Alkohol unlöslich gewordenen löslichen Berliner Blau. Messner[2]) untersuchte 1895 auf sehr exakte Weise eine grössere Anzahl von Körpern, die er auf die verschiedenste Weise herstellte und kam zu dem bemerkenswerten Resultat, dass die von Williamson und Skraup aufgestellten Formeln unmöglich richtig sein könnten, denn die Prozente an Kalium, die er fand, schwankten zwischen 7 Prozent und 12 Prozent. Zu einer bestimmten Entscheidung, ob das Williamson-Blau ein Ferrikaliumferrocyanid oder ein Ferrokaliumferricyanid sei, ist Messner nicht gekommen. Uebrigens nimmt er, wie auch Dammer[3]) in seinem Handbuch irrtümlich an, dass Williamson dieses Blau als Ferrikaliumferrocyanid bezeichnet hätte. Williamson sagt ausdrücklich: „Die Verbindung ist zu betrachten als Ferricyankalium, worin 2 At. Kalium durch Eisen vertreten sind und verhält sich zur weissen Verbindung, aus der sie dargestellt wird, wie das Gmelinsche Salz zum Blutlaugensalz.“

Aus dem vorher beschriebenen Verhalten gegen Oxydationsmittel geht hervor, dass der Blausäurerückstand und

---

[1]) A. 57 225.

[2]) Zeitschr. anorg. Ch. 9. 138.

[3]) Dammer III 376.

das kaliumhaltige Ferroferrocyanid verschieden von einander sind. Diese Verschiedenheit liegt zunächst darin, dass der Blausäurerückstand genau ein extraradikales Ferroatom auf ein Ferrocyankalium enthält, während in dem Niederschlag aus Ferrosalz und Ferrocyankalium selbst bei Anwendung von molekularen Mengen mehr extraradikales Ferroeisen enthalten ist, als der Formel $Fe\,Cy_6\,K_2\,Fe$ entspricht. Diese extraradikalen Eisenatome oxydieren sich an der Luft sehr schnell und vollständig, sodass in wenigen Stunden aus dem kaliumhaltigen Ferroferrocyanid das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, Berliner Blau entsteht.

Dagegen ist das extraradikale Ferroatom des Blausäurerückstandes so schwierig durch Luft oxydierbar, dass es überhaupt nicht gelingt, die grünlichgraublaue Farbe des Blausäurerückstandes in eine blaue zu verwandeln, dass es also unmöglich ist, durch Luftsauerstoff aus dem Blausäurerückstand ein Berliner Blau herzustellen.

Eine Erklärung für dieses auffallend verschiedene Verhalten gegen Oxydationsmittel ergibt sich auf Grund räumlicher Vorstellungen, die man sich über Ferrocyanverbindungen bilden kann. Nach den Erörterungen von K. A. Hofmann über das Nitroprussidnatrium[1]) hat man anzunehmen, dass das Eisen als das Zentrum eines Oktaedergebildes von den Cyangruppen umgeben ist derart, dass diese in den Ecken des Oktaeders sich befinden. Dieser Komplex ist das Radikal Ferrocyan $[Fe\,Cy_6]$.

Sind nun vier Kaliumatome (zum Beispiel im Ferrocyankalium) im Molekül vorhanden, so werden diese im trocknen Salz an den Ecken des Oktaeders sitzen. Es sind dann zwei stereoisomere Formeln des Ferrocyankaliums zu erwarten, denn von den 6 Cyangruppen sind nur 4 mit dem Kalium verbunden. Die Anordnung kann nun derartig sein, dass 1) die zwei nicht mit Kalium verbundenen Cyangruppen diagonal stehen. 2) dass diese nicht an Kalium gebundenen Cyangruppen benachbart stehen.

In der Tat existiert nun das gelbe Blutlaugensalz in zwei äusserlich total von einander verschiedenen Modifikationen. Lässt man das Ferrocyankalium aus wässeriger

[1]) A. 312. 1.

Lösung auskrystallisieren, dann erhält man monokline Krystalle, die dem tetragonalen System sehr ähnlich sind. Sie stellen unter dem Mikroskope flache, fast rechtwinklige Vierecke dar, die bald als ein lang gestrecktes Rechteck, bald als ein Quadrat erscheinen. Versetzt man dagegen die wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Alkohol oder mit Kalilauge in geeigneter Konzentration, so bilden sich lange, weisse, silberglänzende, spiessige Nadeln, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. In Lösung verhalten sich beide Formeln gleich.[1])

Wenn man nun annimmt, dass zwei Formen des Ferrocyankaliums möglich sind, dann kann man erwarten, dass der Ersatz von zwei Kaliumatomen im Ferrocyankalium durch zweiwertiges Eisen je nach der Beschaffenheit der Lösung verschiedene Dikaliumferroferrocyanide liefern kann. Der Blausäurerückstand entsteht in konzentrierter schwefelsaurer Lösung, also unter anderen Bedingungen als die aus wässeriger Mischung gefällten Niederschläge des Blutlaugensalzes mit Ferrosalz. Da beide in Wasser unlöslich sind, so wird sich die Verschiedenheit in der Bindung des extraradikalen Eisenatoms an dem Komplex auch erhalten können, während die Verschiedenheit der beiden Ferrocyankaliumformen in Lösung durch das Abdissociieren der Kaliumionen verschwindet.

So erklärt es sich, dass der Blausäurerückstand von dem kaliumhaltigen Ferroferrocyanide verschieden ist.

Darstellung des kaliumhaltigen Ferroferrocyanides aus 1 Molekül Ferrocyankalium und 8 Molekülen Ferrosalz.

Zur Darstellung wurden 52 gr Ferrocyankalium in Wasser gelöst, filtriert und mit einer filtrierten Lösung von 278 gr Ferrosulfat in 3 l Wasser vereinigt. Obwohl während der Bildung des Niederschlags ein starker Kohlensäurestrom eingeleitet und dieser 14 Tage lang beibehalten wurde, so

[1]) Nach einer früher von K. A. Hofmann angeführten, nicht veröffentlichten Untersuchung enthält das mit Lauge gefällte, silberglänzende Ferrocyankalium 4 Moleküle Krystallwasser, von denen eines schon im Vacuum entweicht, während die drei anderen Wassermoleküle ebenso wie bei der gewöhnlichen gelben Modifikation erst bei höherer Temperatur (110°—120°) sich verflüchtigen.

war es doch nicht möglich, eine Oxydation zu verhindern. Deshalb wurde ein ferneres Einleiten von Kohlensäure unterlassen, der Niederschlag durch Dekantieren 4 Wochen lang gereinigt und darauf 14 Tage lang vermittelst Durchleitens von Luft oxydiert, bis er eine gleichmässige, blaue Farbe angenommen hatte. Darauf wurde er aufs Filter gebracht, mit Alkohol und Aether getrocknet und über Phosphorpentoxyd 3 Monate im Vacuum stehen gelassen.

1,0778 gr Substanz gaben
0,5093 Fe_2O_3 und 0,2318 K_2SO_4
oder 33,08% Fe und 9,65% K.

Vergleicht man die gefundenen Werte für Kalium und Eisen mit den auf Seite 59 für die Formel $K_2Fe[FeCy_6]H_2O$ berechneten, dann ersieht man, dass mehr als die Hälfte des Kaliums durch die Luftoxydation entfernt worden ist, und dass der Eisengehalt dem Werte nahe steht, der früher (pag. 22) für lösliches Berliner Blau gefunden wurde.

Kaliumhaltiges Ferroferrocyanid aus 1 Molekül Ferrocyankalium und 3 Molekülen Ferrosalz.

50 gr Ferrocyankalium wurden in Wasser gelöst, filtriert, zum Kochen erhitzt und mit einer siedenden, filtrierten Lösung von 100 gr Ferrosulfat vereinigt. Der Niederschlag mit der überschüssigen Ferrosulfatlösung wurde 14 Tage hindurch im Wasserbade gekockt, dann filtriert, auf dem Filter mit siedendem Wasser 14 Tage ausgewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet und 3 Monate im Vacuum über Phosphorpentoxyd stehen gelassen.

Die Farbe dieses Körpers stimmt mit der des vorigen vollkommen überein.

0,4050 gr Substanz gaben
0,1930 Fe_2O_3 und 0,1304 K_2SO_4
oder 33,35% Fe und 14,4% K.

Diese beiden Versuche beweisen, dass der Kaliumgehalt in den Niederschlägen aus Ferrocyankalium und Ferrosalz je nach den speziellen Darstellungsbedingungen sehr stark wechselt.

Darstellung des Blausäurerückstandes.

In einem Rundkolben wurde Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure nach den Vorschriften, die in dem Lehrbuche von V. Meyer-Jakobsen, Organische Chemie Band I, gegeben sind, übergossen, erhitzt und die Blausäure abdestilliert.

Der weissblaue Rückstand wurde durch zweimonatliches Dekantieren unter häufigem Umrühren gereinigt, durch 14-tägiges Durchsaugen von Luft in ein hellblaues Pulver verwandelt, dann aufs Filter gebracht, mit Alkohol und Aether getrocknet und 2 Monate im Vacuum über Posphorpentoxyd stehen gelassen.

0,9434 gr Substanz gaben
0,4260 F_2O_3 und 0,3542 K_2SO_4
oder 31,61% Fe und 16,9% K.
0,2533 gr Substanz gaben
0,2024 CO_2 und 0,0475 H_2O
oder 21,79% C und 18,9% H_2O.

Legt man die Erlenmeyersche Formel für den Blausäurerückstand zugrunde, so können bei diesem Produkte die berechneten und gefundenen Werte nur sehr annähernd übereinstimmen, weil ein Teil des extraradikalen Eisens oxydiert und damit ein aequivalenter Teil des Kaliums entfernt ist.

Berechnet für die Formel
$K_2\,Fe\,[Fe\,Cy_6]\,H_2O$

	% K	% Fe	% C	% H_2O
berechnet	21,4	30,8	19,77	4,95
gefunden	16,9	31,61	21,79	4,28.

Qualitative Reaktionen.

Die wichtigsten Reaktionen sind schon kurz oben (pag. 54) angeführt worden. Zur weiteren Untersuchung wurde eine kleine Probe mit Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure in der Kälte zusammengestellt. Nach 14 Tagen konnte deutlich nachgewiesen werden, dass Ferroeisen in Lösung gegangen war.

Eine andere Probe wurde mit überschüssigem Kupfersulfat und 3% Salzsäure 6 Stunden lang gekocht und der Luftzutritt hierbei möglichst verhindert. Hatchetts Braun bildete sich und dreiwertiges Eisen ging in Lösung.

Eine dritte Probe wurde mit überschüssigem Eisenchlorid in salzsaurer Lösung drei Tage stehen gelassen. Es konnten nur Spuren von gelöstem, zweiwertigen Eisen nachgewiesen werden, dagegen war nach drei Monaten sehr viel Ferroeisen in Lösung.

Ein anderer Rückstand von der Blausäurelösung wurde nach den Vorschriften, wie sie in Graham-Ottos Lehrbuch angegeben sind, hergestellt und auf dieselbe Weise behandelt, wie der erste. Es wurde aber hier nicht acht, sondern vier Wochen lang ausgewaschen.

0,5754 gr Substanz gaben
0,2736 Fe_2O_3 und 0,2387 K_2SO_4
oder 33,28% Fe und 18,6% K.

Ein Vergleich dieser Analyse mit der vorigen zeigt, dass sowohl der Kalium- als auch der Eisengehalt um circa 2% bei dieser Substanz höher ist als bei der ersten.

Die qualitativen Reaktionen stimmten mit denen des vorigen Körpers vollkommen überein.

Das basische Berliner Blau von Berzelius.

Berzelius nannte das durch den Sauerstoff der Luft oxydierte kaliumhaltige Ferroferrocyanid „basisches Berliner Blau.“ Er behauptete, dass es nach genügendem Auswaschen gänzlich alkalifrei zu halten wäre, und dass es dann in reinem Wasser klar löslich sei.[1]) Er gab ihm die Formel $[Fe_2]_2$ $[Fe\,Cy_6]_3$ $Fe_2\,(OH)_6$ und begründete sie damit, dass durch verdünnte Mineralsäure Eisen in der Ferriform der Substanz entzogen würde und gewöhnliches unlösliches Berliner Blau zurückblieb.

Um zu prüfen, ob für dieses Produkt der Name „basisches Blau“ berechtigt sei, wurde eine Probe des durch Luft oxydierten kaliumhaltigen Ferroferrocyanides mit verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das Filtrat zeigte beim Kochen mit Ammoniak in der Tat an, dass Eisen in Lösung gegangen war. Gleichzeitig wurden aber auch kleine Mengen von löslichem und unlöslichem Berliner-, von Turnbulls und Williamsons Blau, sowie vom Rückstand der Blausäurebereitung mit kalter verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen. In den Filtraten a l l e r dieser Verbindungen konnte deutlich Ferrieisen nachgewiesen werden.

Es scheint deshalb nicht angängig zu sein, speziell für das durch molekularen Sauerstoff oxydierte kaliumhaltige Ferroferrocyanid den Namen „basisches Berliner Blau“ aufzustellen. Dieser Körper ist vielmehr zu betrachten als ein gewöhnliches Berliner Blau, je nach dem Grade der Oxydation als ein kaliumhaltiges Ferroferriferrocyanid oder als Kaliumferriferrocyanid. Das durch die Oxydation frei ge-

[1]) Dammer, Handbuch III 377.

wordene Ferrihydroxyd ist der Eisencyanverbindung beigemengt, bildet mit ihr aber nicht eine ganz bestimmte, additionelle Verbindung, weil die Eigenschaften einer solchen sicherlich einen Unterschied gegen die der bekannten Berliner Blaus aufweisen müssten.

Was die Löslichkeit in Wasser anbelangt, so wurde schon früher bei der gemeinsamen Besprechung der Ferroferrocyanide darauf hingewiesen, dass nach gründlichem Auswaschen des in Frage stehenden Produktes lösliches Berliner Blau entsteht. Es ist unwahrscheinlich, dass eine Eisencyanverbindung von der Berzeliusschen Formel $[Fe_2]_2\ [Fe\ Cy_6]_3 \cdot Fe_2 \cdot (OH)_6$ in Wasser löslich ist, da sie kein Alkali enthält. Es wiederspricht die Behauptung von Berzelius allen bisher gemachten zahlreichen Beobachtungen über diese Substanzen.

Das Verhalten von oxydierenden und reduzierenden Reagentien gegen den Komplex ($FeCy_6$).

Fassen wir die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass in den Eisencyaniden, sowohl das Extraradikal, als auch der Komplex oxydierbar und reduzierbar ist. Wir sahen, dass man unter Berliner Blau eine Verbindung zu verstehen hat, die sich von der Ferrocyanwasserstoffsäure ableitet, und die im Extraradikal stets dreiwertiges Eisen enthält. Wir sahen ferner, das Turnbulls Blau das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure ist und unter besonderen Bedingungen aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz erhalten werden kann.

Das kaliumhaltige Ferroferrocyanid wird durch Luftoxydation in lösliches Berliner Blau übergeführt; es wird also durch molekularen Sauerstoff das extraradikale Eisen oxydiert und nicht der Ferrocyankomplex, dagegen oxydiert Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung diesen Komplex im kaliumhaltigen Ferroferrocyanid wie auch im Blausäurerückstand (der ein Dikaliumferroferrocyanid ist) zu Ferricyan.

Zur Prüfung des Einflusses von oxydierenden und reduzierenden Mitteln auf den Komplex in den Eisencyanverbindungen wurden noch folgende Versuche angestellt:

Versetzt man eine kalte Lösung eines Gemisches von Ferricyankalium und Ferrichlorid mit Hydrazinsulfat, so fällt ein dicker, grünblauer Niederschlag heraus. Wird dieser mit Wasser gekocht, dann nimmt er eine reine, tiefblaue Färbung an und löst sich schliesslich klar auf. Ammoniak scheidet aus der kalten, wässerigen Lösung momentan Ferrihydroxyd ab. Es hat sich also unter Reduktion des Ferricyanides lösliches Berliner Blau gebildet.

Gibt man zu dem grünblauen Niederschlage mehr Hydrazinsulfat hinzu und ein paar Tropfen Ammoniak, dann scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der mit Salzsäure angesäuert hellblau wird. Dieser hellblaue Niederschlag ist ein Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Er wurde mit Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Der entstandene tiefblaue, unlösliche Körper gab in der Kälte mit Ammoniak grünes Eisenoxydulhydrat.

Demnach ist durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung nicht das extraradikale Ferroeisen, sondern der Ferrocyankomplex oxydiert worden.

Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass gleich zu Anfang das rotbraune Gemisch von Ferrichlorid- und Ferricyankaliumlösung mit Hydrazinsulfat und ein paar Tropfen Ammoniak versetzt wurde. Der entstandene weisse Niederschlag färbte sich durch Salzsäure hellblau, der hellblaue Körper durch Wasserstoffsuperoxyd dunkelblau und dieser dunkelblaue Niederschlag gab, in Oxalsäure gelöst, durch Ammoniak wieder grünes Ferrohydroxyd.

Es entsteht also aus dem löslichen Ferriferricyanid, das nicht isoliert werden kann, bei gelinder Reduktion zuerst Berliner Blau, ein Ferriferrocyanid, das je nach den Versuchsbedingungen löslich oder unlöslich ist, bei weiterer Reduktion wird ein Ferroferrocyanid gebildet; wird dieses durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung wieder oxydiert, dann entsteht Ferroferricyanid oder Turnbulls Blau.

Durch Oxydations- oder Reduktionsmittel wird also zunächst immer der Komplex: das Ferro- resp. Ferricyan angegriffen. So erklärt sich, warum aus dem Blausäurerückstand und auch aus dem kaliumhaltigen Ferroferrocyanid durch Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung Derivate der Ferricyanwasserstoffsäure entstehen. Molekularer Sauerstoff dagegen oxydiert ausschliesslich das Extraradikal und nicht den Komplex.

Hatchetts Braun.

So stabil die reinen Eisencyanverbindungen sind, so wenig fest sind die Kupriferrocyanide. Es lag der Gedanke nahe, die extraradikalen Kaliumatome durch zweiwertiges Kupfer zu ersetzen und die entstandene Verbindung, das sogenannte „Hatchettbraun“ mit dem kaliumhaltigen Ferroferrocyanid zu vergleichen. Dieser Vergleich war aber nicht durchzuführen, da es nicht gelang, eine feste, unveränderliche Verbindung zu erhalten. Das Kupfer hat ein solch grosses Bestreben, das Cyan an sich zu reissen und mit ihm eine Kuprocyanidverbindung einzugehen, dass die Kupriferrocyanidsalze sich im Vacuum unter Entwicklung grosser Mengen von Cyan zersetzen. Darin stimmen aber diese Salze mit den Eisensalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure überein, dass in ihnen ebenfalls nicht alles Kalium durch das Schwermetall ersetzt wird.

Die zwei Produkte, die hergestellt wurden, waren in Wasser gänzlich unlöslich, von brauner Farbe, sehr feinpulverig und entwickelten sowohl im Vacuum, wie auch im Präparatengläschen sehr viel Cyan. Beim Berühren mit einer Flamme sprühten sie auf und verbrannten.

I. Darstellung von Hatchetts Braun aus 1 Molekül Ferrocyankalium und 2 Molekülen Kupfersulfat.

30 gr Ferrocyankalium wurden in Wasser gelöst, filtriert und mit einer wässerigen, filtrierten Lösung von 35,4 gr Kupfersulfat vereinigt. Der Niederschlag wurde so lange durch Dekantieren gereinigt, bis sich im Waschwasser kein Alkali mehr nachweisen liess. Das mit Alkohol und Aether getrocknete rotbraune Pulver wurde 3 Monate über Phosphorpentoxyd im Vacuum aufbewahrt.

0,3072 gr Substanz ergaben
0,0907 Cu O und 0,0554 $Fe_2 O_3$
oder 23,58% Cu und 12,62% Fe.

Das atomistische Verhältnis von Kupfer zu Eisen ist $1{,}865\overline{1}$ (statt $\frac{2}{1}$).

II. Darstellung von Hatchetts Braun aus 1 Molekül Ferrocyankalium und 4 Molenkülen Kupfersulfat.

Die angewandten Mengen waren 30 gr Ferrocyankalium und 71 gr Kupfersulfat. Der Niederschlag aus den wässerigen Lösungen wurde ebenso behandelt wie der vorige. Die Dauer des Vacuums betrug ebenfalls 3 Monate.

0,5391 gr Substanz gaben
0,1947 Cu O, 0,1162 $F_2 O_3$ und 0,0705 $K_2 SO_4$
oder 28,85% Cu, 15,1% Fe und 5,87% K.

Das Verhältnis von Kupfer zu Eisen ist $1{,}912\overline{1}$.

Aus den Analysenresultaten folgt, dass das Kupriferrocyanid keine einheitliche Verbindung ist.

Das Ferrosalz der Nitroprussidwasserstoffsäure.

K. A. Hofmann hat in seinen Untersuchungen über die Pentacyanverbindungen[1]) darauf hingewiesen, dass die Prusso- und Prussisalze den Ferro- und Ferricyanwasserstoffsalzen entsprechen. Die Prussosalze enthalten im Komplex ein zweiwertiges Eisen. Sie leiten sich von den Hexacyanverbindungen dadurch ab, dass eine Cyangruppe durch irgend ein Molekül ersetzt ist.

Zu den Prussosalzen gehören z. B. folgende Verbindungen:

Prussonitritnatrium $[Fe\,Cy_5\,NO_2]\,Na_4 + aqu.$,
Prussoaquonatrium $[Fe\,Cy_5\,H_2O]\,Na_3 + aqu.$,
Prussoammoniaknatrium $[Fe\,Cy_5\,NH_3]\,Na_3 + aqu$,
Prussoarsenitnatrium $[Fe\,Cy_5\,As\,O_2]\,Na_4 + aqu$,

Die Prussisalze haben im Komplex ein dreiwertiges Eisen, infolgedessen können sie weniger extraradikale, einwertige Metallatome binden. Beispielsweise möge erwähnt werden das Prussiaquonatrium $[Fe\,(CN)_5\,H_2O]\,Na_2$, das Prussiammoniaknatrium $[Fe\,(CN)_5\,NH_3]\,Na_2$ und das Prussinitrosonatrium $[Fe\,[CN)_5\,NO]\,Na_2 + aqu.$, das nach der alten Bezeichnungsweise bekanntlich Nitroprussidnatrium heisst.

Die Prussosalze sind meistens gelb gefärbt und geben mit Kupfersulfat tief braunrote und mit Eisenchlorid tiefblaue Niederschläge, die sich äusserlich von den bekannten Stoffen Hatchetts Braun und Berliner Blau nicht unterscheiden lassen.

Die Prussisalze aber besitzen zumeist eine intensiv rote bis violette Farbe und werden durch Eisenchlorid nicht, durch Kupfersulfat hellgrünlichblau gefärbt.

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 10, 268, 11, 285, 12, 147. Ann. 312,1.

Diese Analogien zwischen den Eisenpentacyaniden mit Hexacyaniden gaben Veranlassung, den aus Nitroprussidnatrium und Ferrosalz entstehenden charakteristischen Niederschlag zu vergleichen mit dem Turnbulls Blau. Insonderheit wurde versucht, festzustellen, ob auch bei dem Eisensalz des Pentacyanides das Wasser eine so hervorragende Bedeutung für den Bestand des Moleküls hat, wie dies bei den Ferro- und Ferrisalzen der Hexacyanide, Turnbulls Blau und Berliner Blau schon früher konstatiert wurde.

Dabei hat sich gezeigt, dass zwar das Wasser am Aufbau des Moleküls beteiligt ist, dass dies aber in viel geringerem Grade der Fall ist als bei dem entsprechenden Eisensalz der Ferricyanwasserstoffsäure, beim Turnbulls Blau. Fanden sich dort zum mindestens 3 Moleküle Wasser,[1]) so findet sich hier nur eins. Das Prussinitrosoeisen hat die Konstitution

$$\left[Fe\ (CN)_5\ NO\right] \begin{matrix} -\ Fe\ -\ OH \\ -\!-\!-\ \ H \end{matrix}$$

Es ist von grauer Farbe. Getrocknet stellt es ein sehr leichtes Pulver dar, das nach langem Stehen im Vacuumexsikkator von der freien Oberfläche her eine langsame Zersetzung erfährt, indem die graue Farbe in grün umschlägt.

Zur Darstellung wurden 72 gr Nitroprussidnatrium in Wasser gelöst, filtriert und mit einer schwach sauren und filtrierten Lösung von 142 gr Mohrschen Salzes unter Einleiten eines Kohlensäurestromes vereinigt. Der hellgraue Niederschlag wurde vier Wochen durch Dekantieren gereinigt, dann aufs Filter gebracht und mit Alkohol und Aether getrocknet.

Das Vacuum über Phosphorpentoxyd wurde 2 Monate lang erhalten.

0,4370 gr Substanz gaben
0,2359 Fe_2O_3
0,4364 gr Substanz gaben
0,0080 Na_2SO_4
0,1654 gr Substanz gaben.
0,1278 CO_2 und 0,0388 H_2O.

---

[1]) bezogen auf den Komplex $[FeCy_6]$.

Für die Formel:

$$\left[Fe\ (CN)_5\ NO\right] \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} Fe \begin{matrix} - OH \\ - H \end{matrix}$$

	% Fe	% C	% H_2O	% Na
berechnet	38,62	20,64	6,22	—
gefunden	37,80	21,00	5,35	0,8

Dieses Salz ist also wasserärmer als die aus Ferro- und Ferricyankalium mit Eisensalzen entstehenden Niederschläge, doch bildet der Nitroprussidwasserstoff kein wasserfreies Ferrosalz, sodass gefolgert werden darf:

Extraradikales Eisen enthält in den Cyaniden immer Wasser gebunden.

Die Einwirkung von Kupfersulfat auf Nitroprussidnatrium.

Weil bei der Zersetzung der Pentacyanverbindungen sehr leicht Hexacyanverbindungen entstehen, so wurde versucht, die Nitrosogruppe dem Nitroprussidnatrium durch eine einfache Methode zu entziehen. Die Entfernung der Nitrosogruppe gelingt, wie schon K. A. Hofmann[1]) zeigte, durch Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin, Sulfid und Sulfit in alkalischer Lösung. Neuerdings wurde gefunden, dass auch Kupferpulver lebhaft auf Nitroprussidnatrium einwirkt. Dabei entsteht Hatchetts Braun; das entweichende Gas besteht zum grössten Teil aus Stickoxyd, zum kleineren aus Stickoxydul und Stickstoff.

[1]) A. 312. 1.

Gattermannsches Kupferpulver wurde nach der Vorschrift, wie sie Lassar-Cohn in seinen „Chemische Arbeitsmethoden“ angegeben hat, hergestellt. Ungefähr 5 gr davon wurden in einen kleinen Fraktionierkolben gebracht und dieser wurde durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Durch den Stopfen wurde ein Tropftrichter und ein bis zum Boden führendes Glasrohr luftdicht eingelassen. Das Glasrohr stand mit einem Kippschen Kohlensäureapparat in Verbindung und das Entbindungsrohr des Kolbens mit einem Azotometer, der mit Kalilauge gefüllt war. Im Tropftrichter befand sich eine Lösung von Nitroprussidnatrium, die nach genügender Entwicklung von Kohlensäure und gänzlicher Befreiung des Apparates von Luft einlaufen gelassen wurde. Die Entwickelung des Gases wurde durch Erwärmen unterstützt.

Zum Schluss wurde längere Zeit gekocht.

0,8182 gr Nitroprussidnatrium entwickelten bei 714 mm und 21° 51,2 ccm Gas. Davon waren 32,2 ccm NO, wie sich durch Absorption vermittelst Ferrosulfatlösung ergab, der Rest war Stickstoff und Stickoxydul.

Durch Verbrennung mit Wasserstoff fanden sich 11,3 ccm N_2O, sodass für N 7,7 ccm restieren.

Dass die Zersetzung indes nicht vollkommen quantitativ verläuft, zeigte eine Reihe von anderen Versuchen.

Hatchetts Braun aus Kupferpulver und Nitroprussidnatrium.

24 gr Nitroprussidnatrium wurden mit 14,2 gr Krystallsoda in kaltem Wasser aufgelöst, die Lösung wurde durch eine Eismischung stark gekühlt und mit Gattermannschem Kupferpulver 12 Stunden kalt stehen gelassen. Dann wurde mit eiskaltem Methylalkohol ein leichtes, braunes Pulver gefällt, das schnell mit Methylalkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Zur qualitativen Untersuchung wurde das in Wasser unlösliche Pulver in Wasser aufgeschlemmt und mit verdünnter Natronlauge und etwas Hydroxylaminchlorhydrat behandelt. Es zeigte sich keine Rotfärbung, die für ein Salz der Nitroprussidwasserstoffsäure charakteristisch gewesen wäre. Auch Schwefelammon färbte nicht.

Bei der Prüfung auf die elementare Zusammensetzung wurde Cu, Fe und CN gefunden. Beim längeren Aufbewahren im geschlossenen Gefäss entwickelt sich auch im Dunkeln viel Cyan. Mit Natronlauge versetzt, wird blaugrünes Kuprihydroxyd abgeschieden, beim Kochen mit konzentrierter Lauge entwickelt sich Cyan und grünes Ferrohydroxyd steigt an die Oberfläche der blauen Flüssigkeit, das sich beim weiteren Kochen in Berührung mit Luft in rotbraunes Ferrihydroxyd verwandelt. Das Filtrat von der mit verdünnter, kalter Natronlauge zersetzten Substanz gibt nach dem Ansäuern mit Ferrosulfat einen hellblauen, mit Ferrichlorid einen tiefdunkelblauen Niederschlag.

Genau dieselben Reaktionen zeigte Hatchetts Braun, wie durch einen Kontrollversuch festgestellt wurde.

Wie Gattermannsches Kupferpulver mit Nitroprussidnatrium ein Gas entwickelt, so wirkt es auch auf ein Gemisch von Kaliumnitrit und Salmiak zersetzend ein. Für sich allein entwickelt ein Gemisch von Salmiak und Kaliumnitrit in der Wärme nahezu chemisch reinen Stickstoff. Setzt man aber Kupferpulver hinzu, so wird bei gewöhnlicher Temperatur und rascher noch in der Wärme fast ausschliesslich Stickoxyd entwickelt. Die Zersetzung verläuft aber niemals quantitativ und war bei einer Reihe von Versuchen sehr verschieden.

0,5535 gr Kaliumnitrit entwickelten mit ca. 2 gr Salmiak und 5 gr Kupferpulver bei 25° und 718 mm 59 ccm Gas. Hiervon waren 54,4 ccm NO und 4,6 ccm N.

0,3780 gr Kaliumnitrit und 0,5 gr Salmiak gaben nach einstündigem Kochen 91,6 ccm Gas bei 25° und 719 mm. Davon waren 78,6 ccm NO und 13 ccm N.

Diese auffallende Wirkung des Kupferpulvers auf Nitroprussidnatrium und auch auf salpetersaures Ammon (aus Kaliumnitrit und Salmiak) erinnert an die bekannte Gattermannsche Reaktion des fein verteilten Kupfers auf Diazoverbindungen, unterscheidet sich aber von ihr insofern, als hauptsächlich Stickoxyd und nur zum kleineren Teil Stickstoff auftritt.

Es erscheint wünschenswert, dass das Verhalten des Kupferpulvers gegen die Nitrosogruppe noch an zahlreicheren Beispielen untersucht würde, als bisher geschehen ist.

Lebenslauf.

Geboren am 29. Nov. 1876 zu Celle als der Sohn des Königl. Preuss. Zoll-Revisionsinspektors R. Heine, besuchte der Unterzeichnete, evangl. Konfession, die Gymnasien zu Stettin, Myslowitz in Oberschlesien, Erfurt und Cleve a Rh. In Cleve bestand ich im Jahre 1896 das Abiturientenexamen und ging im Sommer desselben Jahres nach Aachen, um an der dortigen technischen Hochschule besonders höhere Mathematik und Technologie zu studieren. Nach drei Semestern bezog ich die Universität zu München und studierte hier hauptsächlich Chemie, ausserdem Physik, Mineralogie, Krystallographie und Geologie. An der hiesigen technischen Hochschule befasste ich mich nebenbei mit Maschinenlehre, Elektrotechnik und Elektrochemie.

Im Jahre 1901 bestand ich das Verbandsexamen in Chemie, 1902 die Verbandsexamen in Mineralogie und Krystallographie. Herbst 1902 unterzog ich mich dem Staatsexamen für das Lehrfach der Chemie.

Seit dem Winter-Semester 1902/03 studiere ich Botanik und Zoologie, um in diesen Fächern im Herbst 1903 ein zweites Staatsexamen abzulegen.

Die eingereichte wissenschaftliche Arbeit über Eisencyanverbindungen wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann im Sommer-Semester 1901 begonnen und Ostern 1903 beendet.

Johannes Rudolf Otto Heine.